

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir

le grade de DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Jacqueline FICINI

1^{re} THÈSE. — Sur l'ouverture des epoxydes primaires-secondaires et primaires-tertiaires par l'ester malonique sodé.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 13 décembre 1952 devant la Commission d'examen.

MM. H. GAULT Président.

J. P. MATHIEU }
H. NORMANT } Examineurs.

THÈSES

présentées

**A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS**

pour obtenir

le grade de DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Jacqueline FICINI

1^{re} THÈSE. — Sur l'ouverture des epoxydes primaires-secondaires et primaires-tertiaires par l'ester malonique sodé.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 13 décembre 1952 devant la Commission d'examen.

MM. H. GAULT Président.

J. P. MATHIEU }
H. NORMANT } Examineurs.

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... M. A. CHATELET.

PROFESSEURS

G. JULIA	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	Mlle COUSIN	T Biologie animale (P. C. B.)
A. DENJOY	T Théorie des Fonctions.	CHRÉTIEN.	T Chimie minérale.
L. LUTAUD	T Géographie physique et Géologie dynamique.	P. DRACH	T Zoologie.
E. DARMOIS.....	T Enseignement de Physique.	KASTLER	T Physique.
Robert LEVY	T Physiologie comparée.	CHATELET.....	T Arithmétique et théorie des nombres.
Mme RAMART-LUCAS	T Chimie organique.	EPHRUSSI	T Génétique.
FOCH.	T Mécanique physique et expérimentale.	WURMSER.....	T Biologie physico-chimique.
PAUTHENIER	T Electrotechnique générale.	BAUER	T Chimie-Physique.
DE BROGLIE	T Théories physiques.	RIVIÈRE	T Géologie (P. C. B.).
JOB	T Chimie générale.	GAUTHERET	T Biologie Végétale (P. C. B.)
PRENANT	T Anatomie et Histologie comparées.	LUCAS	T Physique.
COMBES.....	T Physiologie végétale.	A. THOMAS.....	T Evolution des êtres organisés.
GARNIER.....	T Géométrie supérieure.	ARNULF	Optique appliquée.
PÉRÈS.	T Mécanique des fluides et applications.	MAX MORAND	Physique.
LAUGIER.	T Physiologie générale.	SOLEILLET	Physique.
TOUSSAINT.....	T Technique Aéronautique.	FORTIER.	T Mécanique expérimentale des fluides.
M. CURIE.	T Physique (P. C. B.).	DANJON	T Astronomie.
G. RIBAUD	T Hautes températures.	FROMAGEOT	T Chimie Biologique.
CHAZY.	T Mécanique analytique et Mécanique céleste.	LAPORTE.....	T Physique générale et Radioactivité.
CROZE.	T Physique théorique et physique céleste.	JANET.	T Mathématiques générales.
DUPONT	T Théories chimiques.	PETIT	T Biologie maritime.
VALIRON.	T Calcul différentiel et Calcul intégral.	QUENEY	T Météorologie et dynamique atmosphérique.
BARRABÉ	T Géologie structurale et géologie appliquée.	GALLIEN.	T Biologie animale (P. C. B.).
VAYON	T Analyse et mesures chimiques.	EICHHÖRN	T Biologie végétale (P. C. B.).
G. DARMOIS.....	T Calcul des probabilités et Physique mathématique.	DE CUGNAC	T Biologie végétale (P. C. B.).
Jacques BOURCART.	T Géographie physique et Géologie dynamique.	Mlle CAUCHOIS	T Chimie-Physique.
AUBEL	T Chimie biologique.	THELLIER.	Physique du Globe.
Mme JOLIOT-CURIE.	T Physique générale et Radioactivité.	AUDUBERT.	Electrochimie.
PLANTEFOL	T Botanique.	L'HÉRITIER	Génétique.
CABANNES	T Recherches physiques.	GRIVET	T Radio-Electricité.
GRASSÉ.	T Evolution des êtres organisés.	PONCIN.	Mécanique des fluides.
PRÉVOST.	T Chimie organique.	THIRY.	T Mécanique appliquée.
BOULIGAND	T Application de l'analyse à la Géométrie.	DUBREIL.....	Mathématiques générales.
CHAUDRON.	T Chimie appliquée.	QUELET	Chimie (P. C. B.).
WYART.	T Minéralogie.	CAGNIARD.....	Géophysique appliquée.
TEISSIER.....	T Zoologie.	CHAMPETIER	Chimie appliquée.
MANGENOT.	T Biologie végétale.	CUVILLIER	Géologie structurale et Géologie appliquée.
P. AUGER.	T Physique quantique et relativité.	JUNG.	T Pétrographie.
MONNIER	T Physiologie générale.	TRILLAT	Physique (P. C. B.).
PIVETEAU.	T Géologie.	WIEMANN.	Chimie (P. C. B.).
ROCARD	T Physique.	LICHNEROWICZ	Mathématiques générales.
H. CARTAN	T Mathématiques. (E. N. Supérieure).	JACQUINOT.	T Physique (P. C. B.).
SCHAEFFER.....	T Physiologie des fonctions.	VASSY.	Physique de l'atmosphère.
LAFFITTE	T Chimie générale.	DESTOUCHES	Théories physiques.
FAVARD	T Mécanique générale.	M. PRUVOST	T Géologie.
COULOMB	T Physique du Globe.	AMIEL.	Chimie (P. C. B.).
		HOCART	Minéralogie.
		MACHEBŒUF	Microbiologie.
		J.-P. MATHIEU	Physique (P. C. B.).
		COUTEAUX	Biologie animale (P. C. B.).
		MAY	Biologie animale (P. C. B.).
		CHOQUET	Calcul différentiel.
		FELDMANN.	Biologie (P. C. B.).
		GUINER.....	Physique (P. C. B.).
		JOST	Biologie (P. C. B.).

Secrétaire..... Ch. MONIER



A MONSIEUR ROTHSTEIN

Témoignage de ma profonde gratitude.

A MES PARENTS

Ma très grande affection et reconnaissance.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550412_0011

INTRODUCTION

Si la préparation des parfums et leur emploi sont de pratique très ancienne, la chimie des corps odorants est par contre de date relativement récente, puisqu'elle a vu le jour seulement à la fin du siècle dernier. Son éclosion et son rapide développement sont dus, à notre avis, à deux mobiles, l'un d'ordre purement spéculatif : l'explication de certains phénomènes vitaux grâce à la connaissance des différents constituants identifiés dans l'organisme des végétaux et des animaux ; l'autre d'ordre utilitaire, car cette identification même permettait d'espérer la reproduction plus ou moins fidèle de l'arôme des essences naturelles quelquefois fort coûteuses.

La parfumerie, en faisant un appel de plus en plus large aux produits synthétiques, est une des causes de l'essor prodigieux actuel de l'industrie des matières premières de synthèse.

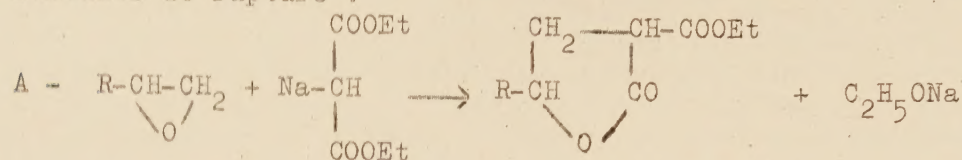
En effet, le parfum n'est plus l'apanage d'une classe de la société. Son extrême diffusion a engendré des problèmes ordinaires de production et de distribution régis par la science économique. Abstraction faite des spéculations financières sur les matières premières naturelles, les faibles rendements en essences naturelles par rapport à la plante qui la fournit (généralement de 1 à 2 %), l'incertitude des récoltes, les soins qu'elle réclame, la main-d'oeuvre de plus en plus rare et de plus en plus coûteuse, expliquent l'insuffisance des ressources naturelles, le prix parfois prohibitif des essences et la nécessité, pour le parfumeur, de s'adresser aux produits synthétiques. Ces produits nouveaux ont permis au chimiste, soit par leur puissance, soit par leur note originale, d'étendre la gamme des produits olfactifs.

La chimie des corps odorants, qui s'enrichit tous les jours de nouveaux produits, ne dispose pas encore de méthode physique permettant de classer les substances d'après leur odeur, comme le spectre d'absorption par exemple permet de définir un corps coloré dans la gamme des couleurs. Il n'existe pas, en effet, de relation simple entre l'odeur et la constitution chimique. On retrouve la même odeur dans des familles chimiques très différentes, la méthylcyclopentadécane (muscone), la tridécanolide, certains dérivés nitrés de la série aromatique possèdent des odeurs musquées proches de celle du musc naturel d'origine animale ; inversement, dans une série homologue, on rencontre des odeurs parfois variées. L'appréciation olfactive demeure donc assez conventionnelle.

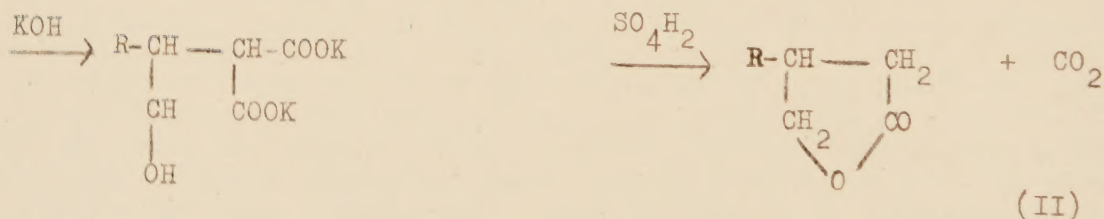
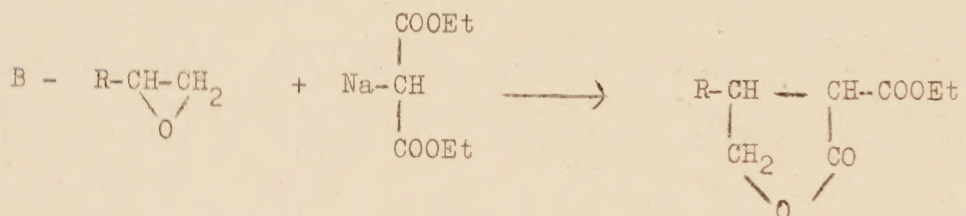
Les corps odorants appartiennent aux familles les plus diverses de la chimie organique : carbures, alcools, éthers-oxydes, cétones et aldéhydes, acides, esters, lactones, dérivés azotés et sulfurés.

Si les lactones sont très répandues dans le règne végétal, peu nombreuses sont celles qui sont odorantes et qui ont trouvé une utilisation dans l'industrie de la parfumerie. Les plus utilisées à notre connaissance sont : la Coumarine, isolée de la fève Tonka par D. Gösmann (1) qui possède une odeur de foin coupé, l'Ambrettolide découverte par M. Kerschbaum (2) dans l'essence de graine d'ambrette, toutes deux fabriquées actuellement par synthèse, et l'olide de l'acide  hydroxypentadecylique, principe odorant de Angelica archangelica, isolé par M. Kerschbaum (loc. cit.) et appelé Exaltolide par L. Ruzicka, également fabriqué par différents procédés de synthèse avec des rendements pouvant atteindre 94 %. (3).

Notre étude présente un double intérêt : pratique par l'apport d'une nouvelle contribution à la chimie des corps odorants de la classe des lactones ; théorique en précisant et généralisant le mode de scission des époxydes par le malonate d'éthyle monosodé. Etant donné un époxyde primaire-secondaire on peut, a priori, prévoir les deux modes suivants de rupture :



avec formation de γ butyrolactones γ substituées (I) (I)



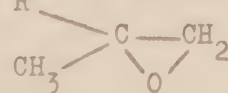
avec production de γ butyrolactones β alcoylées (II) (II)

Si R est un radical alcoyle ou aryle, R. Rothstein (4) a montré que la réaction se fait selon le processus A. Il était intéressant de condenser le malonate d'éthyle sodé avec les époxydes du type $\text{R}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$ afin de préciser dans ce cas le mode d'ouverture du

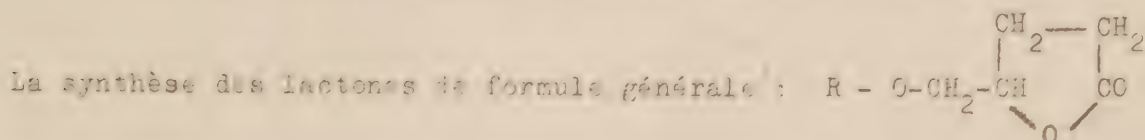
pont époxydique et de déterminer éventuellement l'influence du radical alcoxy ou aryloxy sur cette rupture.

Au cours de ce travail, nous avons préparé un nombre important de chlorhydrines de formule générale : $\text{R}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ et d'époxydes, de formule : $\text{R}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$

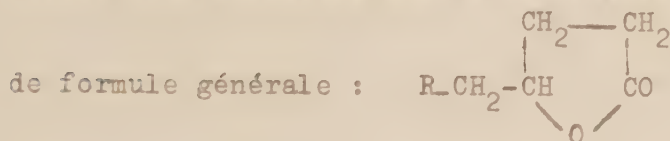
L'étude systématique de ces deux séries de corps nous a permis d'établir les meilleures conditions opératoires et d'améliorer souvent les rendements. Le résultat de ce premier travail, à savoir que l'ouverture des alcoxy ou aryloxy 5 époxy 1, 2 propane se faisait suivant le schéma A indiqué plus haut (5) nous a incité ensuite à entreprendre l'étude de l'ouverture des époxydes primaires-tertiaires de formule générale :



La synthèse par cette voie de la dihydrojasnone que nous avons comparée au produit obtenu par d'hydrogénation sélective de la jasmone, constituant de l'essence de jasmin, est une preuve péremptoire que, dans ce cas encore, l'ouverture des époxydes primaires-tertiaires suit la même règle (6).



devait nous permettre une étude comparée, du point de vue olfactif, de celles



et de dégager l'influence de la fonction éther-oxyde.

Nous nous sommes proposés d'étudier également la vitesse de saponification de nos lactones : des δ alcoxy et aryloxy γ valérolactones et les γ butyrolactones $\gamma\gamma$ disubstituées afin de voir l'effet de l'empêchement stérique sur l'ouverture du cycle lactonique.

L'exposé de nos travaux comprendra :

I - Première partie. - δ alcoxy γ valérolactones

Chapitre I	chlorhydrines
Chapitre II	époxydes
Chapitre III	esters lactoniques et lactones - preuve de la structure -

II - Deuxième partie. - $\gamma\gamma$ dialcoyl γ butyrolactones

Chapitre I	chlorhydrines et époxydes
Chapitre II	esters lactoniques et lactones

III - Troisième partie. - Propriétés chimiques des lactones
Vitesse de saponification.

IV - Conclusions générales.

Nous exprimons ici toute notre gratitude à Madame Ramart-Lucas, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, qui a bien voulu veiller aux destinées de ce travail, ainsi qu'à Monsieur Gault, Professeur honoraire à la Faculté des Sciences de Paris, qui nous a fait l'honneur de bien vouloir présider le jury de notre soutenance.

Nous tenons à remercier Monsieur René Sordes, Président du Syndicat des produits aromatiques de synthèse, qui, grâce à son aide généreuse, nous a permis de mener à bien nos investigations.

Nous exprimons toute notre reconnaissance à Monsieur H. Normant, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, qui nous a témoigné la plus grande bienveillance et à Monsieur J.P. Mathieu, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, qui ont bien voulu accepter de faire partie du jury.

Nous remercions tout particulièrement Monsieur R. Rothstein qui, après nous avoir confié les problèmes qui font l'objet de ce travail, nous a guidé de ses conseils et de son savoir jusqu'à sa complète réalisation.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - D. GOESMANN (Ann. 1856 - 98 - 66)
- 2 - M. KERSCHBAUM (Ber. 60 p. 902 - 908 - 1927)
- 3 - L. RUZICKA & M. STOLL (Hel. Chim. Act. 1928 - 11 - 1170)
(D.R.P. 511.884)
- M. STOLL & A. ROUVE (Hel. Chim. Act. 1934 - 17 - 1283)
(Hel. Chim. Act. 1935 - 18 - 1088 à 1090)
- 4 - R. ROTHSTEIN (Bull. Soc. Chim. 1935 (5ème) p. 1936)
- 5 - R. ROTHSTEIN & J. FICINI (C.R. T. 234 - 1952 - p. 1293)
- 6 - R. ROTHSTEIN & J. FICINI (C.R. T. 234 - 1952 - p. 1694)

PREMIERE PARTIE

§ ALCOXY § VALEROLACTONES

CHAPITRE I

ALCOXY ET ARYLOXY 3 CHLORO 1 PROPANOL 2

Les chlorhydrines de formule générale : $R-O-CH_2-CHOH-CH_2Cl$

(R alcoyle ou arylalcoyle) ont été le point de départ de nos synthèses. Les plus anciennement connus sont l'éthoxy et l'amyloxychloropropanols.

Préparées d'abord par M. Reboul (7) en chauffant à 180° en tube scellé un mélange d'alcool et d'epichlorhydrine, elles sont distillées de dialcoxypropanol et de dichloropropanol. L'auteur n'indique ni rendement ni autres constantes physiques que les températures d'ébullition.

Ethoxychloropropanol : $E_{760} \quad 180^\circ$

Amyloxychloropropanol : $E_{760} \quad 235^\circ$

Plus tard, L. Henry (8) puis J.U. Nef (9) entreprennent la préparation du dérivé éthoxylé pour lequel les auteurs indiquent respectivement :

$E_{758} \quad 183^\circ-185^\circ$

$E_{30} \quad 85^\circ-88^\circ$

Il faut attendre de longues années, jusqu'à ce que E. Fourneau (10), un des créateurs de la chimiothérapie moderne, ait eu besoin de ce genre de chlorhydrine comme matière première pour la synthèse de nouvelles classes d'amino-alcools, pour qu'une nouvelle méthode de préparation voie le jour. Avec son élève I. Ribas (10), il met au point un procédé simple de préparation des dérivés éthoxylés et éthoxylés, méthode qu'il généralise plus tard avec un autre de ses élèves, B. Sambdalh (11) à la préparation des iso-butyl, amyl, hexyl et heptyloxychloropropanols. Ce procédé, d'après les auteurs, permet d'obtenir les chlorhydrines avec des rendements de l'ordre de 80 à 90 %. On chauffe pendant 6 à 10 heures un mélange d'epichlorhydrine (une molécule) et d'alcool (deux molécules) en présence de 1 à 2 cc d'acide sulfurique concentré. On neutralise par du carbonate de baryum, on chasse l'alcool, lave et sèche le résidu en solution étherée, chasse l'éther à son tour, puis rectifie le mélange réactionnel sous vide.

Cependant les auteurs ne donnent d'autres indications que les points d'ébullition, quelquefois même simplement une zone de distillation de dix ou vingt degrés, car ils transforment les chlorhydrines brutes en oxydes d'éthylène qu'ils condensent par la suite, soit avec l'ammoniaque, soit avec différentes amines, pour obtenir les amino-alcools.

Récemment, H. Florès-Gallardo et C Pollard (12) préparent par le même procédé les mêmes chlorhydrines en vue de synthétiser de nouveaux amino-alcools. Leurs rendements en chlorhydrines sont de beaucoup inférieurs à ceux de E. Fourneau et Coll. (loc. cit.) et surtout variables (rendement 37 à 68 %) sans raisons apparentes avec la structure de l'alcool mis en oeuvre. Ils caractérisent ces chlorhydrines par leurs indices de réfraction et leurs densités qui sont toutes, à l'erreur des mesures près, celles que nous avons trouvées nous-mêmes. Nos constantes sont consignées dans le tableau I.

Dans nos premiers essais de préparation des dérivés méthoxylé et éthoxylé, nous avons suivi la technique indiquée par E. Fourneau et obtenu des rendements voisins de 80 %, ce que d'ailleurs G.F. Gigson et Stephens (13) avaient trouvé également pour le dérivé éthoxylé quelques années auparavant.

Dans leur mémoire, Fourneau et Ribas (loc. cit.) attirent l'attention sur la violence avec laquelle démarre la réaction lorsque les alcools mis en oeuvre sont de bas poids moléculaire. Nous avons fait la même remarque dès nos premiers essais, mais on peut fort bien conduire l'opération lorsqu'on travaille sur de faibles quantités et dans un ballon en verre qui permet une surveillance efficace jusqu'à ce que la réaction ait démarré (il faut presque toujours refroidir le ballon extérieurement avec un courant d'eau pour éviter l'emballement par trop brutal au début, le débordement et les risques d'incendie). Mais il serait très dangereux d'entreprendre la fabrication de ces produits en grandes quantités dans des appareils industriels.

L'action catalytique de PO_4H_3 paraît plus favorable que celle de SO_4H_2 car, si les rendements sont à peine légèrement inférieurs

(70 à 80 % dans le cas des alcools aliphatiques, 60 à 70 % dans celui des arylaliphatiques), la réaction est, par contre, toujours modérée et ne présente aucun danger de manipulation. Nous donnons le mode opératoire dans la partie expérimentale.

PARTIE EXPERIMENTALE

Dans un ballon à fond rond, on mélange l'épichlorhydrine rectifiée avec l'alcool absolu (deux molécules d'alcool pour une molécule d'épichlorhydrine). On ajoute goutte à goutte à ces d'acide phosphorique anhydre (PO_4H_3 100 %) en agitant énergiquement. Le mélange est alors porté à l'ébullition. Après huit heures de chauffage, la réaction est terminée.

Pour les alcools de bas poids moléculaire (C_1 C_2 C_3) dont le point d'ébullition est peu élevé et la solubilité dans l'eau relativement grande, après avoir chassé l'alcool à la pression atmosphérique, on continue à distiller sous vide. A partir de l'alcool butylique ; lorsque la réaction est finie, on jette le produit dans l'eau. L'huile est reprise par l'éther ou le benzène et la solution éthérée ou benzénique est lavée d'abord au bicarbonate de soude puis à l'eau jusqu'à neutralité, séchée par sulfate de soude, débarrassée du solvant et finalement distillée sous vide. Nous donnons ci-après quelques exemples

1 - Méthoxy 2-chlore 1-propanol 1 $CH_3-O-CH_2-CHCl-CH_2Cl$

Le mélange :	Alcool méthylique	64 g.
	Epichlorhydrine	92 g.
	Acide phosphorique 100 %	6 g.

est chauffé au bain marie, à l'ébullition de l'alcool, pendant 8 heures.

Lorsque la réaction est terminée, on chasse l'alcool à la pression atmosphérique et on distille sous vide le résidu.

On obtient ainsi, après une rectification, 100 g. de produit (rendement 80 %) passant à 63° sous 11 m.m.

2 - Phényléthoxy 3-chlore 1-propanol 1 $C_6H_5-CH_2-CH_2-O-CHCl-CH_2Cl$

Alcool phényl éthylique	183 g.
Epichlorhydrine	69 g.
Acide phosphorique 100 %	6 g.

On chauffe le mélange au bain-métallique pendant 8 heures à 130°. (Pour tous les alcools dont la température d'ébullition est supérieure à 100°, la réaction est faite au bain métallique à 130°).

Lorsque la réaction est terminée, le mélange réactionnel refroidi est additionné d'eau et la couche huileuse reprise à l'éther. La solution éthérée est lavée d'abord au bicarbonate de soude, puis à l'eau jusqu'à neutralité.

On obtient ainsi 104 g. de produit distillant à 178° sous 16 m.m. (rendement 65 %).

Les produits marqués d'un astérisque (tableau I) ne semblent pas avoir encore été décrits.

TABLEAU I - CHLORHYDRINES

R-O-CH₂-CHOH-CH₂Cl

R	E	n_D^t	d_4^t	R.M.		E.M.
				calculée	trouvée	
OH ₃	E ₁₁ 63°	n_D^{16} 1.4495	d_4^{16} 1.1701	28.71	28.56	0.15
C ₂ H ₅	E ₁₀ 63°	n_D^{16} 1.4473	d_4^{16} 1.1143	33.32	33.22	0.10
iso C ₃ H ₇	E ₁₄ 78°	n_D^{16} 1.4440	d_4^{16} 1.0741	37.94	37.74	0.20
n C ₃ H ₇	E ₁₂ 82°5	n_D^{29} 1.4425	d_4^{29} 1.0666	37.94	37.87	0.07
iso C ₄ H ₉	E ₁₃ 83°	$n_D^{17.5}$ 1.4445	$d_4^{17.5}$ 1.0443	42.56	42.39	0.17
n C ₄ H ₉	E ₁₂ 85°	n_D^{17} 1.4464	d_4^{17} 1.0498	42.56	42.49	0.07
iso C ₅ H ₁₁	E ₁₂ 104°	n_D^{27} 1.4442	d_4^{27} 1.0193	47.18	47.03	0.15
C ₆ H ₁₃	E ₂₁ 133°	n_D^{19} 1.4506	d_4^{19} 1.0116	51.80	51.72	0.07
C ₇ H ₁₅	E ₂₀ 155°	n_D^{22} 1.4400	d_4^{22} 0.9950	56.41	56.31	0.10
* C ₈ H ₁₇	E ₁₂ 140°	n_D^{19} 1.4552	d_4^{19} 0.9876	61.03	60.92	0.11
* C ₉ H ₁₉ -CH ₂	E ₁₁ 155°	n_D^{21} 1.5350	d_4^{21} 1.1327	52.81	55.64	2.83
* C ₆ H ₅ -CH ₂ -CH ₂	E ₁₆ 170°	n_D^{23} 1.5230	d_4^{23} 1.1465	57.43	57.16	0.27
* C ₆ H ₅ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	E _{1, 2-2} 135-156°	n_D^{24} 1.5180	d_4^{24} 1.1208	62.05	61.78	0.27

Les constantes physiques de la benzoxychlorhydrine présentent malgré plusieurs rectifications dues à la réfraction moléculaire, une anomalie forte. Cette anomalie est due, à notre avis, à une impureté de l'alcool benzylique impossible à séparer par simple distillation et qui souille notre produit. N'étant qu'un produit intermédiaire, nous n'avons pas cru devoir le purifier davantage.

En effet l'oxyde d'éthylène correspondant, obtenu par agitation de cette chlorhydrine avec la soude à 40 %, présente une réfraction moléculaire proche de la valeur calculée.

PROPRIETES PHYSIQUES

Les chlorhydrines décrites dans le présent chapitre se présentent sous la forme de liquides incolores, peu odorants, de goût piquant. Elles se colorent légèrement après un certain temps. L'examen des constantes physiques consignées dans le tableau I montre que :

1 - Les indices de réfraction diminuent du terme C_1 jusqu'au terme en C_3 inclus ($R = CH_3$ C_2H_5 C_3H_7), puis ils augmentent jusqu'au terme $R = C_8H_{17}$

2 - De la comparaison des dérivés pour lesquels $R =$ isopropyl et n propyl, puis iso butyl et n butyl, il résulte qu'entre deux isomères, ceux à chaîne ramifiée ont les indices de réfraction et les densités les plus faibles.

3 - Les densités et l'écart entre deux homologues diminuent au fur et à mesure que le poids moléculaire augmente.

PROPRIETES CHIMIQUES

L'action du sodium en milieu étheré, ou benzénique, sur les chlorhydrines, ainsi que celle de la soude ou de la potasse à l'état sec ou en solution aqueuse a retenu particulièrement notre attention.

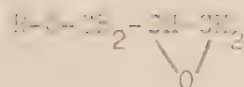
Cette étude nous a permis d'établir la technique la meilleure quant à la simplicité des opérations et au maximum de rendement pour l'obtention des oxydes d'éthylène de formule générale : $R-O-CH_2-\underset{\substack{| \\ O}}{CH}-CH_2$ qui font l'objet du chapitre suivant.

BIBLIOGRAPHIE DES CHLORHYDRINES

- 7 - M. REBOUL (Ann. Phys. Chim. (3) 50 p. 5)
- 8 - L. HENRY (Ber. 5 p.450 (1870)
- 9 - J.U. NEF (Ann. 335- 240 (1904)
- 10 - E. FOURNEAU & I. RIBAS (Bull. Soc. Chim. (4) 39 p. 1586)
- 11 - E. FOURNEAU & B. SAMBDALH (Bull. Soc. Chim. 47 p. 1003 (1930)
- 12 - H. FLORES-GALLARDO & C.B. POLLARD (J. Org. Chem. 12 p. 831-833)
(1947) Univ. of Florida
- 13 - A. FAIBOURNE, G.P. GIBSON & D.W. STEPHENS (J. Chem. Soc. 1932)
(p. 1965 à 1972)

CHAPITRE II

ALCOXY (ARYLOXY) 3 ÉPOXYPROPANES



M. Reboul (loc. cit.) prépare le premier les composés $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ (E_{750} 125-130) et iso C_5H_{11} (E_{750} 188 d_4^{20} 0.90) en chauffant au bain marie les chlorhydrines correspondantes avec une solution aqueuse de potasse.

Plus tard, E. Fourneau & B. Sambdalh (loc. cit.) préparent la série complète de $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ jusqu'à $\text{R} = \text{C}_7\text{H}_{15}$ en agitant à froid, pendant plusieurs heures, un mélange de potasse aqueuse et de chlorhydrine. Les seules constantes physiques que nous trouvons dans leur mémoire sont les températures d'ébullition.

A. Faibourne, G.P. Gibson et D.W. Stephens (loc. cit.) étudient l'influence de la concentration de la soude aqueuse, dans son action sur l'éthoxychloropropanol, et concluent que le meilleur rendement est obtenu en agitant 487 g. de chlorhydrine avec 521 g. de soude à 27 % (soit une concentration de soude égale à 1.82 M.) et en chauffant une heure au bain-marie à 80-100°. De cette manière, ils obtiennent avec 78 % de rendement l'éthoxy 1 époxy 2 - 3 propane (seul de cette série qu'ils aient étudié) et pour lesquels ils donnent les constantes suivantes :

$$E_{760} \quad 124^\circ-126^\circ \quad d_4^{20} \quad 0.94 \quad n_D^{25} \quad 1.406$$

H. Florès-Gallardo & C.B. Pollard (loc. cit.) préparent les oxydes d'éthylène (dont $\text{R} = \text{CH}_3$ et ceux déjà décrits par Fourneau & Samdalh) en faisant agir trois molécules de soude anhydre pulvérisée sur deux molécules de chlorhydrine recouvertes de deux litres d'éther. Le ballon à trois tubulures dans lequel on fait la réaction est plongé dans de l'eau glacée, il est surmonté d'un réfrigérant ascendant et pourvu d'un agitateur. La réaction dure huit heures et les rendements varient de 44.5 à 85 %. Leurs constantes physiques sont toutes, à l'erreur des mesures près, celles que nous avons trouvées nous-même.

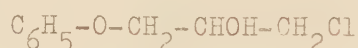
La solubilité dans l'eau des premiers termes méthoxy, éthoxy et propoxy 1 époxy 2 3 propanes nous a incité à étudier l'action du sodium en milieu étheré sur les chlorhydrines correspondantes afin de diminuer les pertes par solubilité. Les oxydes d'éthylène ainsi formés sont identiques (mêmes constantes physiques, mêmes lactones finalement obtenues) à ceux réalisés par action de la soude ou de la potasse sèche ou aqueuse sur les mêmes chlorhydrines, mais les rendements sont bien plus faibles, de l'ordre de 50 à 60 %.

Les chlorhydrines de faible poids moléculaire, traitées par une solution de potasse 10 N, prise en léger excès (15 %) par rapport à la quantité théorique, conduisent aux oxydes d'éthylène avec des rendements voisins de 70 %, alors que pour les termes supérieurs ($R = C_4H_9$ à $R = C_8H_{17}$) en série aliphatique, les rendements sont de l'ordre de 80 à 90 %. Les benzyl, phényl éthyl et phényl propoxy 1 époxy 2 3 propanes sont obtenus par le même procédé, avec des rendements voisins de 70 à 80 %.

Les méthoxy, éthoxy, n et iso propoxy 1 époxy 2 3 propanes ont été préparées également en distillant sous vide les chlorhydrines respectives sur de la soude sèche, préalablement pulvérisée, avec des rendements voisins de 80 %. Par contre, ce procédé appliqué aux époxydes distillant sous vide au-dessus de 100°, s'avère beaucoup moins intéressant.

Nous décrirons, dans ce même chapitre, quelques epoxydes où R est un radical aromatique.

Th. V. Lindeman (14) a montré que lorsqu'on chauffe en tube scellé à 180° un mélange équimoléculaire de phénol et d'épichlorhydrine pendant une journée, il se forme, entre autres produits de condensation, une chlorhydrine à laquelle il attribue la formule



Les rendements sont tout à fait médiocres. Cette chlorhydrine, traitée par la soude, conduit à l'oxyde d'éthylène correspondant.

E. Fourneau (15) reprend quelques années plus tard l'étude de cette réaction. Il chauffe à 160°, pendant une journée, un mélange de 65 g. de phénol avec 65 g. d'épichlorhydrine. Il obtient ainsi 25 à 30 g. de chlorhydrine et 12 à 15 g. de 1 3 diphénoxy-propanol 2. En faisant bouillir le phénol dans un grand excès d'épichlorhydrine, l'auteur obtient des résultats sensiblement identiques. En étudiant l'action de l'épichlorhydrine (200 g.) sur le phénate de soude (200 g. de phénol dissous dans 309 g. de soude à 30 %) à la température ordinaire, E. Fourneau remarque que la réaction est exothermique. La température du mélange monte jusqu'à 68°. Il se forme deux couches que l'on décante. La couche huileuse après un traitement adéquat est rectifiée. L'auteur a séparé par distillation quatre fractions.

- | | |
|---|---------------------------------------|
| 1 - $C_6H_5-O-CH_2-\underset{\substack{ \\ O}}{CH}-CH_2$ | E ₇₆₀ 242°5 (100 à 200 g.) |
| 2 - $C_6H_5-O-CH_2-CHOH-CH_2Cl$ | F ₇₆₀ 140° (100 à 200 g.) |
| 3 - $C_6H_5-O-CH_2-CHOH-CH_2-O-C_6H_5$ | F 82° |
| 4 - $C_6H_5-O-CH_2-CHOH-CH_2-O-CH_2-CHOH-CH_2-O-C_6H_5$ | E ₁₆ 300-305° F = 81° |

Le rendement en oxyde d'éthylène est, d'après les chiffres de l'auteur, de 31 %.

D. Boyds & R. Marle (16), en laissant en contact à froid pendant 24 H. un mélange d'une molécule d'épichlorhydrine avec une molécule de phénol dissous dans une solution aqueuse de soude (50 g. de soude dans 500 cc. d'eau) obtenant l'époxide d'éthylène avec un rendement de 50 %.

H. J. Harwood (17), après avoir introduit l'épichlorhydrine (200 g.) dans le phénate de soude en solution aqueuse (100 g. de phénol dans 80 cc. de soude dissoute dans 60 cc. d'eau), laisse le mélange pendant deux heures, puis laisse vingt quatre heures au repos. Le rendement en époxide d'éthylène est de 40 %.

En étudiant cette réaction afin d'obtenir les époxydes $R-O-CH_2-\underset{\substack{\diagdown \\ O \\ \diagup}}{CH}-CH_2$

ou $R = C_6H_5$ $CH_3-C_6H_4$ (ortho, méta, para) et $CH_3-O-C_6H_4$ (gaïacol),

nous avons fait varier différents facteurs : la température, la concentration de la solution aqueuse de soude employée, le rapport phénol et épichlorhydrine, etc...

La technique que nous avons mise au point et que nous décrirons dans la partie expérimentale de ce chapitre permet d'obtenir ces produits avec des rendements bien plus intéressants (de l'ordre de 60 %).

PARTIE EXPERIMENTALE

I - ACTION DU SODIUM SUR LES CHLORHYDRINES.-

Introduire goutte à goutte la chlorhydrine dissoute dans trois fois son volume d'éther au moyen d'une ampoule à brome dans un ballon contenant du sodium en fil, ou mieux encore en poudre, recouvert d'éther. Le ballon à trois tubulures est muni d'un agitateur et d'un réfrigérant ascendant. Lorsque l'introduction est terminée, chauffer à l'ébullition pendant huit heures. Essorer le chlorure de sodium formé, le laver à l'éther deux ou trois fois. Ajouter cet éther au premier éther filtré et laver cette solution éthérée avec le minimum d'eau jusqu'à neutralité. Sécher sur sulfate de soude anhydre. Chasser l'éther et rectifier le résidu. Voici quelques exemples :

1 - Méthoxy époxy propane - $CH_3-O-CH_2-\underset{\substack{\diagdown \\ O \\ \diagup}}{CH}-CH_2$

Le mélange $CH_3-O-CH_2-CHOH-CH_2Cl$ 68 g.

Sodium 12 g.

fournit ainsi 25 g. (rendement 58 %) du composé attendu : E_{760} 112-113°

2 - Ethoxy époxy propane - $C_2H_5-O-CH_2-\underset{\substack{\diagdown \\ O \\ \diagup}}{CH}-CH_2$

A partir de $C_2H_5-O-CH_2-CHOH-CH_2Cl$ 76 g.

Sodium 13 g.

on a obtenu 30 g. de produit passant à 121° à la pression atmosphérique (rendement 56 %).



s'obtient à partir de iso $\text{C}_3\text{H}_7\text{-O-CH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{Cl}$ 55 g.

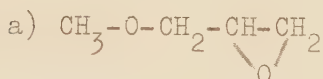
Sodium 9 g.

avec un rendement de 50 % E_{760} 136°

II - ACTION DE LA POTASSE CAUSTIQUE SUR LES CHLORHYDRINES.-

En distillant lentement à la pression atmosphérique les chlorhydrines de bas poids moléculaire mélangées préalablement avec de la potasse en pastilles, on obtient les oxydes d'éthylène correspondants avec d'excellents rendements. Le distillat est un mélange d'oxyde d'éthylène et d'eau. Reprendre celui-ci par l'éther, décantier l'eau, sécher la solution étherée sur sulfate de soude anhydre, filtrer, chasser l'éther et rectifier le résidu. Les rendements obtenus sont de l'ordre de 70 %.

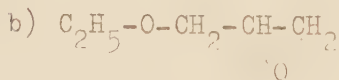
Exemples



Le mélange $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{Cl}$ 90 g.

KOH anhydre 40 g.

a donné finalement 49 g. de produit E_{760} 112-113°
 rendement 71.2 %



de même à partir de $\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-CH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{Cl}$ 76 g.

KOH anhydre 35 g.

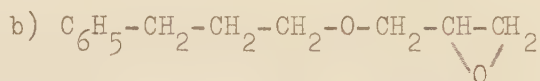
on isole 39 g. du dérivé éthoxylé (rendement 70 %)

III - ACTION DE LA SOUDE CAUSTIQUE SUR LES CHLORHYDRINES.-

Si au lieu de potasse on emploie la soude anhydre finement broyée, tandis que l'on distille sous un vide d'environ 60 mm., en chauffant très légèrement le ballon sur un bain marie et en maintenant le récep-

teur dans un mélange réfrigérant le distillat se solidifie d'éviter les pertes dues à la volatilité des premiers termes, les températures sont encore au-dessus. C'est à nos 10^e nous avons obtenu des oxydes d'éthylène $R-O-CH_2-CH_2-CH_2$ avec un rendement de 10-15%.

Agiter huit heures, laisser reposer une nuit et décantier la couche huileuse qui surnage. Extraire l'eau deux fois à l'éther, laver le chlorure de sodium également à l'éther et réunir les solutions étherées à l'huile déjà séparée. Laver la solution étherée à l'eau jusqu'à neutralité. Sécher sur sulfate de soude anhydre, chasser l'éther et rectifier le résidu. On obtient l'époxyde avec un rendement de 91 %, E_{21} 115-117°.



Un mélange de $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ 56 g.

et d'une solution aqueuse de KOH à 40 % 71 g.

a fournit l'époxyde désiré $E_{16.5}$ 155° avec un rendement de 74.3 %.

V - ACTION DES PHENATES DE SOUDE SUR L'EPICHLORHYDRINE.-

Comme nous l'avons indiqué précédemment, les différents auteurs ayant étudié cette réaction n'ont pu obtenir les aryloxy 1 époxy 2 3 propanes avec des rendements supérieurs à 30 ou 40 %.

L'étude systématique que nous avons entreprise nous a permis d'améliorer notablement ces rendements.

Voici les conditions expérimentales qui nous ont donné les résultats les plus satisfaisants.

Introduire lentement une molécule d'épichlorhydrine dans une molécule de phénol dissoute dans 500 cc. d'eau contenant 50 g. de soude. La réaction doit se faire dans un ballon refroidi par un courant d'eau froide continu et muni d'un agitateur puissant. Lorsque la réaction, qui dure huit heures, est terminée, séparer l'eau de l'huile formée. Laver le chlorure de sodium deux ou trois fois à l'éther et avec cet éther, laver la couche aqueuse. Réunir ces éthers de lavage à l'huile déjà décantée et laver cette solution étherée plusieurs fois à l'eau jusqu'à neutralité. Sécher sur sulfate de soude anhydre, chasser l'éther à la pression atmosphérique, puis rectifier le résidu.



A partir de :	Phénol	47 g.
	Epichlorhydrine	46 g.
	NaOH à 10 %	275 g.

nous avons obtenu 14 g. de produit passant à 112° sous 15 mm., soit un rendement de 58.6 % et 12 g. de $\text{C}_6\text{H}_5-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$

E_{13} 205-215° F 80-81° (alcool)



De même un mélange : P. crésol 36 g.

Epichlorhydrine 31 g.

fournit deux fractions principales

- une première qui, rectifiée, distille à 140° sous 15 m.m.
On recueille 35 g. (rendement 63.6 %)

- une deuxième fraction E₁₅ 200-250° qui cristallise.

Recristallisée dans l'alcool, elle fond à 83-84° ; Fourneau signale comme point de fusion de ce produit 81°, tandis que Lindemann donne 88° et Boyds 77-78°



Il a été obtenu un rendement de 58 % (E₁₃ 133-134°) à partir de :

M. crésol 36 g.

Epichlorhydrine 31 g.



Un mélange de : O. crésol 36 g.

Epichlorhydrine 31 g.

NaOH à 10 % 218 g.

a permis d'isoler, après rectifications, 30 g. de produit, distillant à 136° sous 19 m.m. (rendement 54.3 %).



On a mis en oeuvre : Gaïacol 41 g.

Epichlorhydrine 31 g.

NaOH à 10 % 218 g.

ce qui donne 30 g. de produit passant à 146° sous 12 m.m. et cristallisant ensuite F 34-34°5 (alcool)(rendement 50 %)

Les oxydes d'éthylène décrits dans ce chapitre se présentent sous forme de liquides mobiles pour les premiers termes, incolores et d'odeur puissante.

L'examen des constantes physiques consignées dans le tableau II ne révèle rien de particulier en dehors d'une très forte exaltation moléculaire de 0.50 à 0.65 pour les termes à substituant aromatique.

TABLEAU II - OXYDES D'ETHYLENE



R	E	n_D^{20}	d_4^{20}	I. d.		E. p.
				soluble	insoluble	
$C_{11}H_{23}$	E_{1100}	$n_D^{19} 1.4052$	$d_4^{19} 0.9080$	21.76	44.07	0.21
$C_{12}H_{24}$	E_{1100}	$n_D^{17} 1.4110$	$d_4^{22} 0.9046$	26.58	46.40	0.03
$C_{13}H_{26}$	E_{1100}	$n_D^{17} 1.4100$	$d_4^{17} 0.9034$	30.99	46.90	0.06
$C_{14}H_{28}$	E_{1100}	$n_D^{17} 1.4110$	$d_4^{17} 0.9033$	33.99	46.83	0.26
$C_{15}H_{30}$	E_{1100}	$n_D^{16} 1.4137$	$d_4^{16} 0.9002$	37.61	46.30	0.25
$C_{16}H_{32}$	E_{115}	$n_D^{20} 1.4112$	$d_4^{19} 0.8984$	35.61	50.40	0.21
$C_{17}H_{34}$	E_{116}	$n_D^{10} 1.4229$	$d_4^{11} 0.8842$	40.13	46.00	0.77
$C_{18}H_{36}$	E_{114}	$n_D^{17} 1.4100$	$d_4^{17} 0.8800$	44.06	46.11	0.26
$C_{19}H_{38}$	E_{116}	$n_D^{16} 1.4180$	$d_4^{16} 0.8772$	43.48	46.09	0.23
$C_{20}H_{40}$	E_{113}	$n_D^{17} 1.4360$	$d_4^{17} 0.8990$	54.08	44.83	0.25

TABLEAU II - OXYDES D'ETHYLENE



R	E	n_D^t	d_4^t	R.M.		E.M.
				calculée	trouvée	
$C_6H_5-CH_2$	E_{16} 139°	n_D^{22} 1.5161	d_4^{22} 1.0753	45.86	46.06	0.20
$C_6H_5-CH_2-CH_2$	E_{11} 136°	n_D^{22} 1.5122	d_4^{22} 1.0524	50.48	50.77	0.29
$C_6H_5-CH_2-CH_2-CH_2$	$E_{16.5}$ 155°	n_D^{16} 1.5125	d_4^{16} 1.0367	55.10	55.62	0.52
C_6H_5	E_{13} 122°	n_D^{25} 1.5292	d_4^{25} 1.1081	41.25	41.77	0.52
(4) $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2$	E_{14} 131°	n_D^{23} 1.5250	d_4^{23} 1.0817	45.86	46.48	0.62
(3) $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2$	E_{12} 129-130°	n_D^{21} 1.5266	d_4^{21} 1.0828	45.86	46.53	0.57
(2) $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2$	E_{19} 136°	n_D^{19} 1.5275	d_4^{19} 1.0847	45.86	46.51	0.65
(2) $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2$	E_9 140°	34-34°				

BIBLIOGRAPHIE DES OXYDES D'ETHYLENE

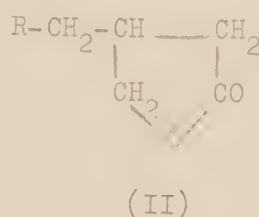
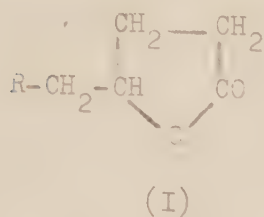
- M. REBOUL (Loc. cit.)
- E. FOURNEAU & B. SAMSDALH (Loc. cit.)
- A. FAIBOURNE, G.F. GIBSON & D.W. STEPHENS (Loc. cit.)
- H. FLORES-GALLARDO & C.B. POLLARD (Loc. cit.)
- 14 - TH. LINDEMANN (B. 24 p. 2146)
- 15 - E. FOURNEAU (Journ. Pharm. & Chim. (7) I. 55-61 16/1
97-103 1/2)
- 16 - D. BOYDS & E.R. MARLE (Soc. 93 p. 840)
- 17 - M. BOESEKEN (R. 34 p. 302)

CHAPITRE III

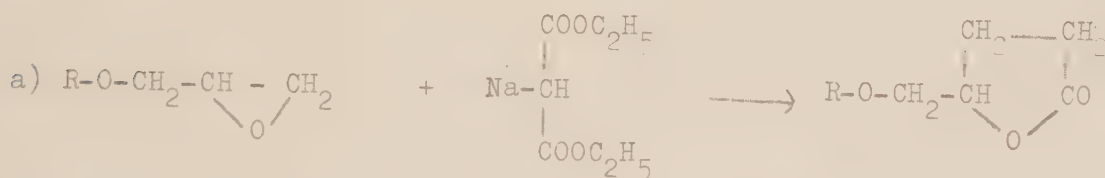


Rappelons que l'action du malonate d'éthyle monosodé sur les époxydes du type : $R-CH_2-\underset{\text{O}}{\text{CH}-CH}_2$

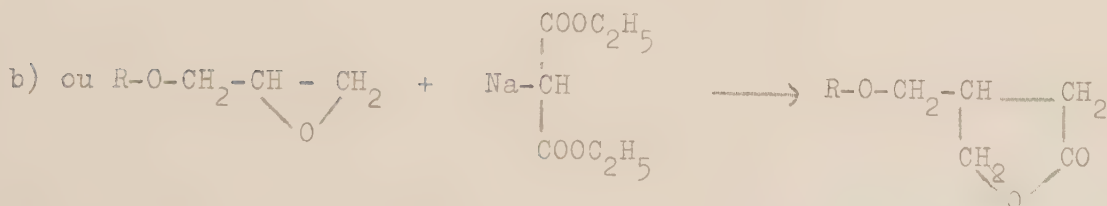
conduit à (I) à l'exclusion de (II)



Le problème se posait de savoir si l'ouverture des époxydes de structure : $R-O-CH_2-\underset{\text{O}}{\text{CH}-CH}_2$ présentait en position α de pont oxygène un groupement alcoyle au lieu d'un radical alcoyle, se ferait de façon univoque. Il fallait préciser la nature de cette réaction et examiner l'influence orientante de la nature du radical R (aromatique ou aliphatique) sur celle-ci. On peut envisager les réactions :



A) γ Valérolactone δ alcoylée



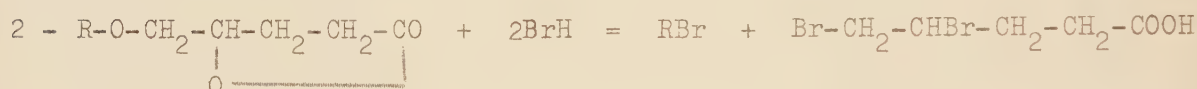
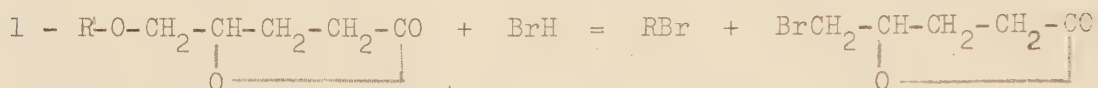
B) γ Butyrolactone β substituée

Deux voies permettaient de conclure à la structure chimique des lactones obtenues , à savoir :

1 - la dégradation en produits de constitution connue ;

2 - la synthèse de l'une des lactones par un procédé ne laissant aucune équivoque sur la structure obtenue.

Dans le premier cas nous avons eu recours à la coupure d'une lactone éther oxyde par l'acide bromhydrique concentré en pensant que la réaction suivrait l'un des deux schémas suivants

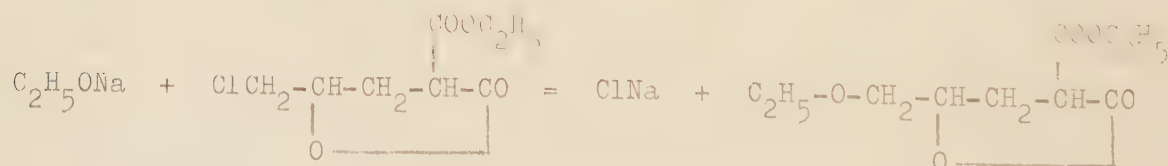


Au cas où le radical R de la lactone mise en oeuvre serait phénolique, nous devions obtenir du phénol facile à identifier à côté de la bromovalérolactone ou de l'acide 4.5 dibromopentanoïque. Nous avons fait plusieurs essais de coupure avec l'acide bromhydrique concentré à 48 % en chauffant le mélange réactionnel pendant dix ou vingt heures à 100° en vase clos, sans pouvoir mettre en évidence la moindre scission de la molécule. Nous avons toujours récupéré quantitativement la lactone mise en oeuvre.

Par contre, la coupure de la molécule s'effectue totalement par action des acides bromhydrique ou chlorhydrique concentrés sur la benzyloxyvalérolactone. Nous avons en effet identifié la présence du chlorure ou du bromure de benzyle, mais nous n'avons pu mettre en évidence l'existence d'une δ bromo ou δ chloro valérolactones comme produit de coupure, à côté de l'halogénure d'alcyle, pas plus d'ailleurs qu'un acide dibromo ou dichloro valérique.

Si la méthode de dégradation ne nous a pas été favorable, nous avons été par contre plus heureux dans la seconde voie imaginée, celle de la synthèse.

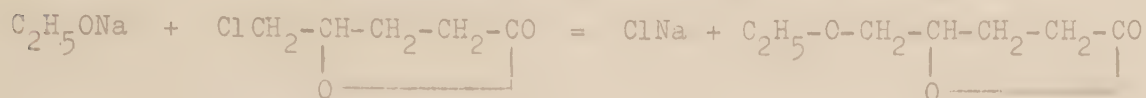
En condensant l'éthylate de sodium avec la δ chlorovalérolactone $\propto$ carboxylate d'éthyle, nous avons obtenu une lactone dont la structure nous semble évidente :



Les constantes physiques de cet ester lactone (température d'ébullition, densité, indice de réfraction et réfraction moléculaire) sont identiques à celles du produit obtenu en condensant l'éthoxy 1 époxy 2 3 propane avec le malonate d'éthyle sodé.

Cet ester lactone conduit à une éthoxy valérolactone dont les constantes physiques sont les mêmes que celles obtenues par le procédé par lequel nous avons procédé.

Nous avons préparé également l' δ éthoxy γ valérolactone par condensation de l'éthylate de sodium avec la δ chlorovalérolactone



La lactone ainsi préparée a les mêmes constantes physiques que celle qui est obtenue par les deux voies différentes dont nous venons de parler.

Elle a de plus les mêmes constantes physiques que celle déjà préparée par A.V. Auwers et M. Schmidt (18).

En employant cette dernière méthode de condensation avec le phénate de sodium et la δ chloro γ valérolactone, nous avons pu facilement obtenir une δ phénoxy γ valérolactone qui se prend en masse au cours même de la distillation. Après recristallisation dans l'alcool, refroidi par un mélange de glace et de sel, nous avons obtenu un produit dont le point de fusion est identique à celui que nous avons préparé antérieurement par la méthode que nous nous étions proposé d'étudier. L'épreuve du point de fusion est concluante. Cette démonstration nous permet donc d'attribuer aux lactones décrites dans ce chapitre la structure A.

Le groupe malonyl se fixe dans le cas des époxydes $\text{R}-\text{O}-\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2$

comme dans celui des époxydes $\text{R}-\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2$ sur le carbone le moins substitué.

La fonction éther-oxyde en position α n'influe pas sur le sens de l'ouverture des valences de l'O pontal, de même la nature du radical R (alcoyle ou aryle) ne semble pas jouer un rôle quelconque dans l'orientation de cette ouverture.

PARTIE EXPERIMENTALE

I - PREPARATION DES γ VALÉROLACTONES δ SUBSTITUÉES.-

Dans un ballon à trois tubulures, muni d'un réfrigérant ascendant, introduire l'oxyde d'éthylène (une molécule) dans le malonate d'éthyle sodé (une molécule) préalablement préparé. Porter le mélange à l'ébullition de l'alcool pendant huit heures.

La condensation terminée, chasser l'alcool sous vide, acidifier le résidu refroidi par SO_4H_2 dilué (10 %). Extraire l'ester formé à l'éther. Laver cette solution éthérée par une solution de carbonate de soude à 10 %, puis à l'eau jusqu'à neutralité. Sécher sur sulfate de soude anhydre, puis, après avoir chassé l'éther, distiller le mélange réactionnel.

Les esters-lactones sont obtenus par ce procédé avec des rendements de l'ordre de 55 à 65 %. Leurs constantes physiques sont consignées dans le tableau III.

Aucun de ces esters ne figure dans la littérature chimique à l'exception du phénoxy-ester lactone que E. Fischer & A. Kramer (19) ont préparé en 1906 en condensant le phénoxychloropropanol avec l'ester malonique sodé.

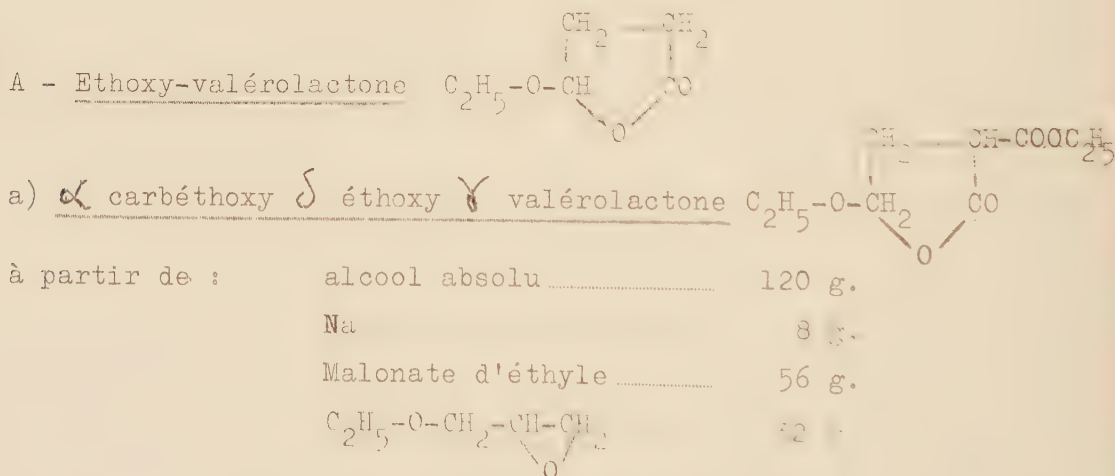
Les esters-lactones sont saponifiés par la potasse alcoolique pendant deux heures au bain marie à l'ébullition de l'alcool. Chasser l'alcool complètement, déplacer l'acide-lactone de son sel de potassium par SO_4H_2 dilué (10 %). Extraire à l'éther l'acide lactone, le laver avec le minimum d'eau, puis sécher la solution étherée sur sulfate de soude anhydre. Chasser l'éther. Par simple chauffage dans le vide, l'acide lactone se décarboxyle spontanément et le pentanolide distille dès que le dégagement de CO_2 est terminé.

Pour les premiers termes de la série aliphatique (dont la solubilité dans l'eau des acides lactones est très grande) employer l'acide chlorhydrique concentré de préférence à l'acide sulfurique dilué.

Les rendements de cette réaction varient entre 80 % et 95 % par rapport à la quantité d'ester mis en oeuvre, suivant le degré de solubilité de l'acide lactone dans l'eau.

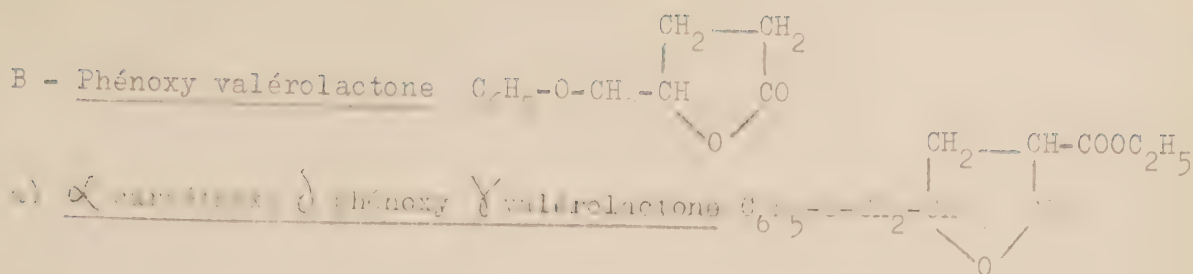
Les constantes physiques des pentanolides sont consignées dans le tableau IV.

Nous donnons, ci-après, quelques exemples de préparation des pentanolides que nous avons étudiées.



Nous avons obtenu 38 g. de produit passant à 132° sous 1.5 m.m. soit un rendement de 60 %.

b) Le passage à l'éthoxyvalérolactone se fait en saponifiant l'éthoxy ester-lactone (33 g.) par la potasse hydroalcoolique en solution concentrée (40 %), puis en acidifiant par ClH concentré. Par chauffage de l'éthoxy acide lactone brut dans un vide moyen ClH et CO_2 s'éliminent et on recueille 20 g. passant à 109° sous 7 m.m. (rendement 86 %).



On a utilisé : alcool absolu 135 g.
 Malonate d'éthyle 63 g.
 $C_6H_5-O-CH_2-CH_2-CH_2-CO$ 40 g.

ce qui fournit 41 g. de produit passant à 205° sous 3 m.m. (rendement 58.6 %)

La transformation de γ -phénoxy lactone a été réalisée comme suit

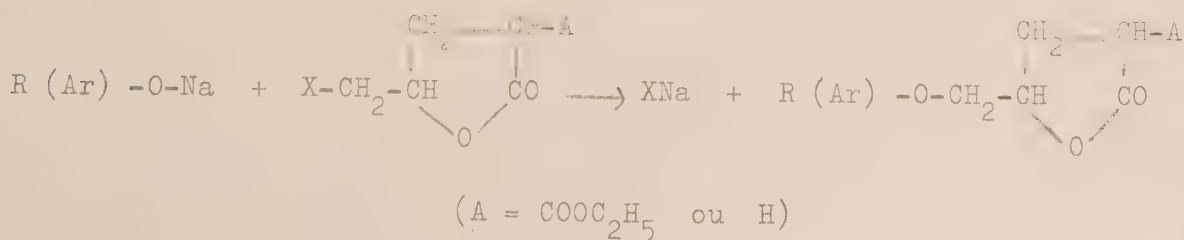
Saponifier le phénoxy ester lactone (38 g.) par la potasse hydroalcoolique en léger excès (10 %) au bain-marie bouillant pendant deux heures. Chasser l'alcool, libérer l'acide lactone par une solution d'acide sulfurique à 10 %. Extraire l'huile qui se sépare avec l'éther puis laver cette solution étherée à l'eau. Sécher sur sulfate de soude. Chasser l'éther et décarboxyler l'acide lactone. Après distillation la lactone est à nouveau reprise par l'éther et la solution étherée, lavée plusieurs fois au carbonate de soude à 10 % puis à l'eau jusqu'à neutralité.

La phénoxy valérolactone distille à 172° sous 3 m.m. Elle se présente sous la forme de cristaux fondant à 45-45°5. Ces cristaux solubles dans l'alcool à chaud précipitent par refroidissement dans un mélange glace et sel. Après plusieurs recristallisations le point de fusion se fixe à 48-48°5. On obtient 25 g. de produit pur. (rendement 95 %).

II - ÉTABLISSEMENT DE LA STRUCTURE LACTONIQUE.-

Les essais de dégradation des lactones précédentes n'ayant pas été concluants pour établir leur constitution, nous avons cherché à les reproduire par voie synthétique.

Celle-ci consiste à introduire le groupement alcoxy ou aryloxy en position δ dans la γ valérolactone préformée :



Les produits ainsi obtenus se sont révélés identiques à ceux dérivant de la condensation des époxydes avec le malonate sodé.

Nous ne décrirons, ci-après, que quelques exemples mais la généralisation ne présente pas de difficultés :



Elle a été préparée selon la méthode de W. Traube et E. Lehmann (20) Introduire l'épichlorhydrine (29 g.) dissoute dans son poids d'alcool absolu dans le malonate d'éthyle sodé, préparé à partir de Na (7 g.) et malonate d'éthyle (50 g.). La réaction est exothermique, refroidir le ballon par un courant d'eau, de manière que la température intérieure ne dépasse pas 50°.

La réaction terminée, essorer le composé sodique et le décomposer par SO_4H_2 dilué à 10 %. Extraire à l'éther ce qui se sépare de la couche aqueuse, laver la solution étherée par le carbonate de soude, puis à l'eau. Sécher la solution étherée sur sulfate de soude et après avoir chassé le solvant distiller le résidu.

On obtient ainsi 27 g. de chloroester lactone distillant à 164° sous 6 m.m. (rendement 40 %).

Les constantes physiques de ce produit sont les suivantes :

n_D^{15}	1.4739	R.M. calculée	45.119
d_4^{15}	1.2835	R.M. trouvée	45.21

Les auteurs donnent E_{12} 181° et d_A^{15} 1.274

B - δ éthoxy γ valérolactone

a) A partir de l'ester chloré

Introduire la chloro esterlactone (10 g.) dans l'éthylate de sodium (alcool absolu 30 g. et Na 2 g.), en refroidissant le ballon par un courant d'eau. L'introduction terminée, chauffer huit heures à l'ébullition de l'alcool. Chasser l'alcool, acidifier par l'acide sulfurique dilué (10 %). Extraire à l'éther l'huile qui se sépare et, après traitement ordinaire, rectifier au b. m. : on obtient le produit pur à 113°-154° sous 5 m.m. (8 g. représentant un rendement de 80 %).

Les constantes physiques de ce composé sont les suivantes :

n_D^{24}	1.4480	R.M. calculée	51.131
d_4^{24}	1.1294	R.M. trouvée	51.20

Les températures d'ébullition, l'indice de réfraction et la densité sont, à l'erreur de l'expérience près, tout à fait identiques à ceux de l'éthoxy ester lactone préparé antérieurement par nous. La lactone obtenue par décarboxylation dans le vide conduit à l'éthoxylactone cherchée.

b) A partir de la δ chloro valérolactone.

On condense directement l'éthylate de sodium avec la δ chlorovalérolactone. Le rendement est sensiblement amélioré car on évite le passage intermédiaire de l'acide lactone très soluble dans l'eau. Cette réaction, déjà décrite par H. Leuchs, M. Giua et J.F. Brewster (21) et (22) a été appliquée peu de temps après, par K.V. Auwers et M. Schmidt (loc. cit.) qui indiquent un rendement de 33 %.

Voici la technique légèrement modifiée que nous avons utilisée et qui nous a fourni un rendement très supérieur, voisin de 66 %. Après avoir introduit à froid la δ chlorovalérolactone (17 g.) dissoute dans son poids d'alcool absolu, dans la solution alcoolique d'éthylate de soude (Na 4 g., alcool 60 g.), chauffer le mélange réactionnel pendant huit heures à l'ébullition de l'alcool. Chasser l'alcool, acidifier par l'acide sulfurique dilué (10 %), extraire à l'éther l'huile qui se sépare. Laver au carbonate de soude, puis à l'eau jusqu'à neutralité. Sécher sur sulfate de soude, chasser à l'éther. Après rectification, on isole 12 g. de produit passant à 117° sous 10 m.m. (rendement 66.6 %).

Les constantes physiques de cette lactone (II) sont très voisines de celles de l'éthoxylactone (I) préparée antérieurement :

<u>Ethoxylactone (I)</u>		<u>Ethoxylactone (II)</u>	
n_D^{20}	1.4440	n_D^{21}	1.4431
d_4^{20}	1.0775	d_4^{24}	1.0691
R.M. calculée	35.623	R.M. calculée	35.623
R.M. trouvée	35.732	R.M. trouvée	35.715

Il nous a paru cependant utile de confirmer cette identité des deux produits par l'obtention d'un dérivé cristallisé.

Malheureusement les hydrazinolactones qui en dérivent n'ont pas cristallisé.



L'action de la chlorovalérolactone sur le phénate de soude conduit à une phénoxyvalérolactone (II) dont la température d'ébullition est la même que celle de la phénoxy valérolactone (I) préparée selon la méthode aux époxydes.

A partir de : Alcool absolu 34.5 g.
 Na 2.3 g.
 Phénol 10 g. 10 % excès

et selon le mode opératoire précédent on recueille 13 g. d'un liquide qui se solidifie aussitôt et qui distille à 171-172° sous 3 m.m. Recristallisé dans l'alcool refroidi dans un mélange glace et sel, il fournit 11 g. de cristaux F 47-48°. Après une deuxième cristallisation, le point de fusion se fixe à 48-49°. Cette température de fusion est identique à celle de la phénoxyvalérolactone I préparée antérieurement ; d'ailleurs l'épreuve du mélange est concluante, celui-ci fond encore à 48-48°5.

Ainsi, dans la condensation du malonate sodé avec les époxydes alcoylés, le radical malonyle se porte bien sur le carbone primaire de l'oxyde d'éthylène.

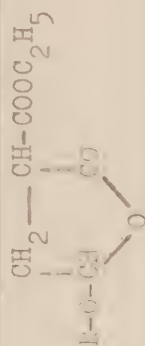
Ces esters lactones et ces lactones ne figurent pas dans la littérature chimique, à l'exception des méthoxy et éthoxy valérolactones.

Errata

Pages 31 à 37 lire :
$$\text{R-O-CH}_2-\overset{\text{CH}_2-\text{CH}-(\text{H}) \text{ ou } (\text{COOC}_2\text{H}_5)}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CO}$$

au lieu de
$$\text{R-O-CH}_2-\overset{\text{CH}_2-\text{CH}-(\text{H}) \text{ ou } (\text{COOC}_2\text{H}_5)}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CO}$$

TABLEAU III - ESTERS LACTONES



R	M	n_D^{20}	n_D^{25}	n_D^{20}	n_D^{25}	t_{14}^t	d.M.	
							calc.	exp.
OH ₃	E ₃ 155-156°	n_D^{20}	1.4520	d_4^{20}	1.1668		16.11	16.16
C ₂ H ₅	E _{1.5-2} 153°	n_D^{26}	1.4477	d_4^{25}	1.1280		11.13	51.26
iso C ₃ H ₇	E _{1.5-2} 138°	n_D^{20}	1.4477	d_4^{20}	1.0900		33.75	55.94
n C ₃ H ₇	E ₁₆ 186°	$n_D^{16.5}$	1.4560	d_4^{20}	1.1024		39.79	55.97
iso C ₄ H ₉	E _{1.5} 140°	n_D^{16}	1.4496	d_4^{17}	1.0637		30.36	60.17
n C ₄ H ₉	E _{1.5-2} 150°	n_D^{19}	1.4510	d_4^{22}	1.0624		60.53	60.52
iso C ₅ H ₁₁	E _{1.5-2} 157°	n_D^{21}	1.4502	d_4^{23}	1.0617		64.98	65.18
C ₆ H ₁₃	E ₂ 169°	n_D^{21}	1.4503	d_4^{21}	1.0485		68.60	69.71
C ₇ H ₁₅	E _{0.5-1} 169°	n_D^{16}	1.4540	d_4^{18}	1.0386		74.22	74.23
C ₈ H ₁₇	E _{1-1.5} 174°	n_D^{21}	1.4513	d_4^{21}	1.0246		73.84	73.89

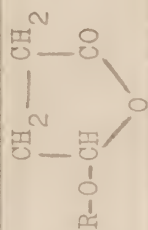
(suite)

TABEAU III - ESTERS LACTONES



R	E	t _{n_D} ou F	t _{d₄}	R.M.		E.M.
				calculée	trouvée	
C ₆ H ₅ -CH ₂	E _{1.5-2} 199-200°	²³ n _D 1.5089	²³ d ₄ 1.1723	70.62	70.79	0.17
C ₆ H ₅ -CH ₂ -CH ₂	E ₂ 208°	³⁰ n _D 1.5045	³⁰ d ₄ 1.1473	75.24	75.41	0.17
C ₅ H ₅ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	E ₂ 215-216°	²⁴ n _D 1.5033	²⁵ d ₄ 1.1290	79.86	80.09	0.23
C ₆ H ₅	E ₃ 205°	²⁵ n _D 1.5157	²⁵ d ₄ 1.2027	66.00	66.27	0.27
(4) CH ₃ -C ₆ H ₄	Le produit cristallise dans l'éther	F 81-81°5				
(3) CH ₃ -C ₆ H ₄	E _{2.5} 214°	¹⁸ n _D 1.5169	¹⁸ d ₄ 1.1809	70.62	71.21	0.59
(2) CH ₃ -C ₆ H ₄	E _{1-1.5} 199°	^{19.5} n _D 1.5160	^{19.5} d ₄ 1.1860	70.62	71.00	0.38
(2) CH ₃ -O-C ₅ H ₄	E _{1.5} 203°	²² n _D 1.5180	²² d ₄ 1.2176	72.26	73.17	0.91

TABLEAU IV - PENTANOLIDES



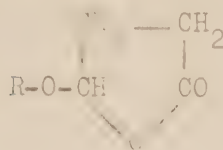
R	E	n_D^t ou F	d_4^t	R.M.		E.M.
				calculée	trouvée	
CH ₃	E ₂₂ ¹³⁶⁰	n_D^{19} 1.4475	d_4^{19} 1.1245	31.00	30.92	0.08
C ₂ H ₅	E ₁₁ ¹¹⁹⁰	n_D^{20} 1.4440	d_4^{20} 1.0775	35.42	35.73	0.11
iso C ₃ H ₇	E ₁₂ ¹¹⁵⁰	n_D^{20} 1.4420	d_4^{20} 1.0392	40.24	40.22	0.02
n C ₃ H ₇	E ₁₂ ¹³²⁰	$n_D^{16.5}$ 1.4460	d_4^{17} 1.0434	40.54	40.36	0.12
iso C ₄ H ₉	E ₁₂ ¹³⁶⁰	n_D^{18} 1.4440	d_4^{18} 1.0185	44.86	44.86	0
n C ₄ H ₉	E ₁₉ ¹⁴⁹⁰	n_D^{18} 1.4461	d_4^{18} 1.0737	44.80	44.80	0.04
iso C ₅ H ₁₁	E ₁₂ ¹⁵⁰⁰	n_D^{19} 1.4475	d_4^{19} 1.0040	48.40	48.38	0.07
C ₆ H ₁₃	E ₇ ¹⁵³⁰	$n_D^{19.5}$ 1.4500	$d_4^{19.5}$ 0.9935	54.09	54.04	0.01
C ₇ H ₁₅	E ₂ ¹³⁷⁰	n_D^{21} 1.4494	d_4^{21} 0.9776	48.71	58.75	0.04
C ₈ H ₁₇	E ₁₅ ¹⁸⁴⁰	n_D^{25} 1.4490	d_4^{25} 0.9657	65.33	65.32	0.01

TABLEAU IV - PENTANOLIDES (suite)



R	E	n_D^t ou F	d_4^t	R.M.		E.M.
				calculée	trouvée	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2$	E_2 170°	n_D^{17} 1.5276	d_4^{17} 1.1532	55.11	54.97	0.14
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH}_2$	$E_{1.5}$ 172°	n_D^{26} 1.5194	d_4^{26} 1.1199	59.73	59.66	0.07
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$	E_1 173°	$n_D^{15.5}$ 1.5179	$d_4^{15.5}$ 1.0989	64.34	64.51	0.17
C_6H_5	E_3 172°	F 48-48°5				
(4) $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$	$E_{1.5}$ 171°	F 68°5-69°				
(3) $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$	$E_{1.5}$ 164-165°	F 44°5-45°				
(2) $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$	E_2 184°	n_D^{19} 1.5351	d_4^{19} 1.1597	55.11	55.31	0.20
(2) $\text{CH}_3\text{-O-C}_6\text{H}_4$	$E_{1-1.5}$ 136°	F 71-71°5				

ANALYSE DES PENTANOLIDES



Le dosage de nos lactones se fait aisément à la potasse alcoolique.

Un poids connu de substance est saponifiée sur bain-marie, pendant deux heures, par une solution de potasse alcoolique de titre connu. La potasse inutilisée par la saponification est dosée par SO_4H_2 N/10. On obtient par retour la quantité de potasse employée pour saponifier l'olide, c'est ce dernier chiffre qui figure dans le tableau suivant, où sont consignés quelques résultats de notre expérimentation.

Radical R	Poids de lactone	Nombre cc. de KOH N/10	
		calculés	trouvés
CH_3	0.2684	20.65	20.60
	0.2436	18.74	18.75
C_2H_5	0.2501	17.37	17.30
	0.2199	15.87	15.20
iso C_3H_7	0.2500	15.86	15.85
	0.1750	10.95	10.90
n C_3H_7	0.2303	14.58	14.55
	0.2365	14.97	14.95
iso C_4H_9	0.2076	12.07	12.05
	0.2548	14.81	14.80
n C_4H_9	0.1274	7.407	7.40
iso C_5H_{11}	0.2362	12.69	12.56
	0.1929	10.37	10.28
C_6H_{13}	0.2129	10.65	10.70
C_7H_{15}	0.1377	6.43	6.35
	0.1670	7.80	7.75
CH_3 C_7H_{15}	0.1770	7.76	7.80
	0.2371	10.40	10.36

Radical R	Poids de lactone	Nombre cc. de KOH N/10	
		calculés	trouvés
$C_6H_5-CH_2$	0.2193	10.64	10.65
	0.1851	8.99	9.00
$C_6H_5-CH_2-CH_2$	0.2005	9.11	9.10
	0.2177	9.82	9.90
$C_6H_5-CH_2-CH_2-CH_2$	0.1174	5.017	5.00
	0.2533	10.825	10.80
C_6H_5	0.2025	10.55	10.50
	0.1655	8.58	8.50
(2) $CH_3-C_6H_4$	0.2670	12.96	12.87
	0.2187	10.62	10.57
(3) $CH_3-C_6H_4$	0.2889	14.02	14.00
	0.2105	10.22	10.20
(4) $CH_3-C_6H_4$	0.2190	10.63	10.60
	0.2419	11.75	11.70
(2) $CH_3-O-C_6H_4$	0.1438	6.48	6.40
	0.1033	4.65	4.70

Les esters lactones et les lactones décrites dans le présent chapitre se présentent sous forme de liquides de plus en plus huileux au fur et à mesure que le poids moléculaire augmente ; mais les lactones dont le radical R est phénolique et le para esterlactone sont cristallisés.

BIBLIOGRAPHIE DES BUTYRE-LACTONES ET DES PENTACOLIDES

- 18 - K.V. AUWENS & M. SCHMIDT (B. 40 - p. 100)
- 19 - E. FISCHER & A. KRAMER (B. 41 - p.2730)
- 20 - W. TRAUBE & A. LUTMANN (B. 42 - p. 1070)
- 21 - H. LEUCHS, M. GIUA & J.F. BREWSTER (B. 45 - p. 1964)
- 22 - H. LEUCHS, M. GIUA & J.F. BREWSTER (B. 44 - p. 1832)

DEUXIEME PARTIE

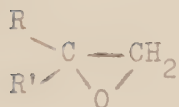
Y Y DIALCOYL Y BUTYROLACTONES

CHAPITRE I

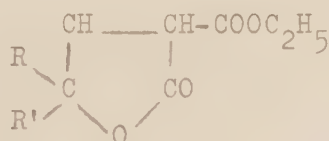
A - ANTI (ARYL) EPOXYDES ET BUTYROLACTONES

Les époxydes primaires-secondaires, qu'ils soient substitués en α par un halogène (1), un alcoyl ou un aryl (2), enfin par un radical R-O ou Ar-O (3), sont ouverts par l'ester malonique sodé, de façon identique, le groupe malonyle se fixant sur le carbone le moins substitué.

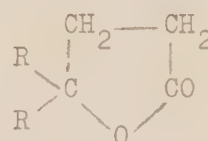
La nature du substituant n'influe donc pas sur le sens de la rupture du pont oxydique. Celle-ci se fait en laissant l'atome d'oxygène sur le carbone le plus substitué. Il était probable que l'action du malonate sodé sur les époxydes primaires-tertiaires (I) conduirait aux lactones-esters (II) et finalement aux butyrolactones (III) :



(I)

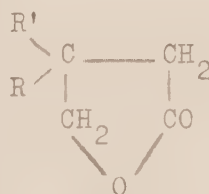


(II)



(III)

à l'exclusion des isomères (IV). C'est ce que nous avons voulu vérifier expérimentalement.



(IV)

Les époxydes (I) où R' = CH₃ se préparent, avec d'excellents rendements, par action du sodium en milieu étheré anhydre, ou par action de KOH ou NaOH aqueuses 10.N sur les chlorhydrines R (CH₃) C (OH) - CH₂Cl dérivant

elles-mêmes de la condensation des organomagnésiens avec la chloracétone, selon la technique connue (4).

Les constantes physiques des chlorhydrines préparées sont données dans le tableau V.

PROPRIETES PHYSIQUES DES CHLORHYDRINES

Les chlorhydrines sont des liquides mobiles, à odeur puissante, brunissant rapidement à l'air. L'examen des constantes physiques rassemblées dans le tableau V permet de constater que :

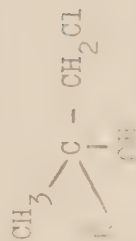
1 - L'indice de réfraction croît régulièrement du terme où $R = C_2H_5$ au terme où $R = C_6H_{13}$ tandis que la densité diminue.

2 - De la comparaison de deux dérivés isomères, il apparaît que le terme iso présente toujours la densité et l'indice de réfraction les plus faibles.

B - ALCOYL (ARYL) 2 EPOXY 1 2 PROPANES.-

L'action du sodium, en milieu éther anhydre sur ces halohydrines, engendre les époxydes correspondants dans de très bonnes conditions. Leurs constantes physiques sont consignées dans le tableau VI.

TABLEAU V - CHLORHYDRINES



R	T	n_D^{20}	d_4^{20}	R.M.		L.D.
				calculée	trouvée	
C_2H_3	E_{15} 52°	n_D^{20} 1.4458	d_4^{20} 1.0130	31.68	31.50	0.10
iso C_3H_7	E_{20} 65-66°	n_D^{20} 1.4459	d_4^{20} 1.0079	36.30	36.17	0.13
iso C_4H_9	E_{15} 67-68°	n_D^{22} 1.4470	d_4^{22} 0.9861	40.91	40.78	0.13
n C_4H_9	E_{20} 90°	n_4^{22} 1.4484	d_4^{22} 0.9879	40.91	40.81	0.10
iso C_5H_{11}	E_{12} 82°	n_4^{20} 1.4500	d_4^{20} 0.9762	45.58	45.28	0.25
C_6H_{13}	E_{10} 99-100°	n_D^{25} 1.4502	d_4^{25} 0.9598	50.10	50.00	0.10
C_6H_5	E_{13} 124°	n_D^{21} 1.5460	d_4^{21} 1.1584	46.58	46.57	0.12

TABLEAU VI - OXYDES D'ETHYLENE



R	E	n_D^t	d_4^t	R.M.		E.M.
				calculée	trouvée	
C_2H_5	E 81-82°	n_D^{17} 1.4130	d_4^{17} 0.8570	24.73	25.02	0.29
iso C_3H_7	E 101-102°	n_D^{17} 1.4112	d_4^{17} 0.8371	29.35	29.72	0.37
iso C_4H_9	E 125°	n_D^{23} 1.4020	d_4^{23} 0.8195	33.96	34.17	0.21
iso C_4H_9	E 135°	n_D^{26} 1.4068	d_4^{20} 0.8215	33.96	34.14	0.18
iso C_5H_{11}	E 144°	n_D^{21} 1.4140	d_4^{21} 0.8236	38.59	38.83	0.24
C_5H_{13}	E 153-60°	n_D^{26} 1.4196	d_4^{26} 0.8271	43.20	43.40	0.20
C_5H_{15}	E 157°	n_D^{20} 1.4208	d_4^{20} 1.0228	39.60	39.83	0.23

Ces époxydes sont des liquides très mobiles à odeur fortement étherée.

Leur action sur le malonate sodé fait l'objet du chapitre suivant.

BIBLIOGRAPHIE DES CHLORHYDRINES ET DES OXYDES D'ETHYLENE

- 1 - W. TRAUBE & LEHMANN (Ber. 34 - 1901 - p. 1976)
- 2 - R. ROTHSTEIN (Bul. Soc. Chim. (5ème série) 1935 - p. 1936)
- 3 - R. ROTHSTEIN & J. FICINI (CR. 234 - 1952 - p. 1293)
- 4 - M. TIFFENEAU (CR. 134 - 1901 - p. 775)

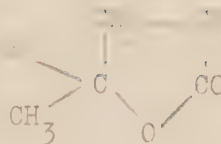
Ann. Soc. Physique & Chimie (8ème série) Tome X p. 178

E. FOURNEAU (CR. 138 - 1903 - p. 767)

Brevet d'invention N° 350.248 - 28/10/1904

CHAPITRE II

BUTYROLACTONES DISUBSTITUEES

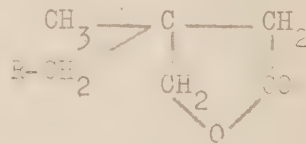
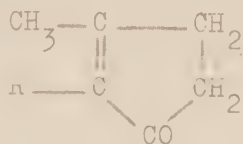
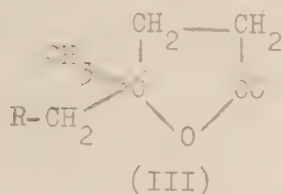


La condensation de ces époxydes avec l'ester malonique sodé a été faite suivant la technique que nous avons décrite dans le chapitre III, elle nous a permis de faire la synthèse des esters lactones correspondants II avec des rendements d'environ 50 à 60 % puis des olides III.

La structure de ces lactones est bien celle que nous leur attribuons. En effet, leurs constantes physiques E n_D d_4^{25} sont identiques à celles décrites par les auteurs ayant préparé quelques-unes de ces lactones par des méthodes différentes : organo-magnésiens (5) ou organo-zincique (6) sur le lévulate d'éthyle et lactonisation de l'acide alcool correspondant, ou encore condensation des cétones avec le succinate d'éthyle, décarboxylation du diacide éthylénique et lactonisation de l'acide éthylénique finalement obtenu (7).

De plus, seule cette structure III rend aisément compte de la transformation de ces olides en cyclopenténones α - β disubstituées.

La synthèse d'un cycle cyclopenténique, résultat d'une déshydratation intra-moléculaire ne peut se concevoir avec la constitution isomère IV.



(IV)

Or, par distillation de la méthyl-héxyl-lactone sur l'anhydride phosphorique comme agent déshydratant, nous avons obtenu une cétone dont les constantes physiques E n_D d_4^{25} R.M. sont celles de la dihydrojasmonone (méthyl 3, amyl 2, cyclopenténone 1).

PARTIE EXPERIMENTALE

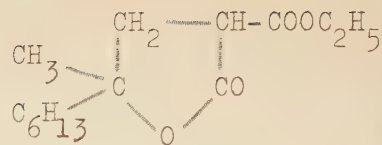
Préparation des butyrolactones γ γ disubstituées

En suivant le mode opératoire décrit au chapitre III, la condensation des alcoyl (ou aryl) 2 époxy 1 2 propanes avec l'ester malonique sodé, conduit d'abord aux esters lactones avec des rendements d'environ 50 à 60 % puis par saponification, mise en liberté de l'acide et décarboxylation, aux lactones homologues avec des rendements de 85 à 95 %.

Les constantes physiques de ces produits figurent dans les tableaux VI et VII, celles des esters lactones étaient inconnues jusqu'à ce jour.

Nous nous contenterons d'indiquer un seul exemple.

α carbéthoxy γ méthyl γ héryl butyrolactone



A partir de	Alcool absolu.....	165 g.
	Sodium	11 g.
	Malonate d'éthyle	80 g.
	Méthyl-héryl-époxy éthane	58 g.

Nous avons obtenu 62 g. d'un produit passant à 155° sous 1 m.m.5 (rendement 59 %).

γ méthyl γ héryl butyrolactone



Le passage à la lactone a été effectué sur les propositions suivantes :

Ester-lactone	60 g.
Potasse	40 g.
Eau	40 g.
Alcool	40 g.

La distillation et la décarboxylation de l'acide lactone mis en liberté par addition d'acide sulfurique à 10 % a donné une fraction principale E₁₁ 145-149° 47 g. qui, rectifiée, fournit 45 g. de lactone bouillant à 148° sous 11 m.m., soit un rendement de 95 %.

Les esters lactones et les lactones dont les constantes physiques figurent dans les tableaux VII et VIII sont des liquides incolores, odorants, dont la viscosité augmente avec le poids moléculaire.

DIHYDROJASMONE

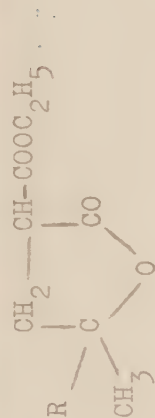
En distillant sous un vide moyen de 15 millimètres, de manière que le distillat ne dépasse jamais 120°, 10 g. de méthyl-héryl butyrolactone en présence de l'anhydride phosphorique comme agent déshydratant, d'après les indications dues à A.L. Frank, F.S. Arvan, J.W. Richter et C. Vanneman (9), nous avons obtenu 55 g. d'un produit brut, qui repris dans l'éther, lavé au carbonate de soude et à l'eau, puis séché sur sulfate de soude anhydre, est rectifié. Cette rectification nous a permis de recueillir 37 g. soit un rendement de 66 %, d'un produit passant à 119° sous 12 m.m. 15 éclairant le bromo-chloroformique et donnant une semi-carbazone F 171-173° (Maquenne). Récupéré de sa semi-carbazone, ses constantes physiques sont les suivantes

E ₉	117°	-	n _D ¹⁸	1.4810	-	d ₄ ¹⁸	0.9165
----------------	------	---	------------------------------	--------	---	------------------------------	--------

R.M. trouvée : 51.48 - calculée pour C₁₁H₁₈O : 50.54.

Cette cétone est la dihydrojasmone.

TABLEAU VII - ESTERS LACTONES



R	E	n_D^{20}	d_4^{20}	L.A.		L.E.
				calculée	trouvée	
C_2H_5	E_{11} 141.02°	n_D^{17} 1.4159	d_4^{17} 1.0564	54.73	54.55	0.54
iso C_2H_7	E_{11} 148°	n_D^{14} 1.4511	d_4^{14} 1.0678	54.07	53.97	0.10
iso C_4H_9	E_{11} 142°	n_D^{10} 1.4481	d_4^{10} 1.0485	58.72	58.78	0.06
n C_4H_9	E_{11} 141°	n_D^{21} 1.4505	d_4^{21} 1.0485	58.72	58.70	0.02
iso C_4H_9	E_{11} 139°	n_D^{16} 1.4499	d_4^{16} 1.0485	63.34	63.40	0.06
C_6H_{13}	E_{11} 133°	n_D^{18} 1.4635	d_4^{18} 1.0187	67.96	67.99	0.03
C_6H_5	E_{11} 163°	n_D^{19} 1.5135	d_4^{19} 1.1552	84.43	84.56	0.10

TABLEAU VIII - LACTONES



R	E	n_D^t	d_4^t	R.M.		E.M.
				calculée	trouvée	
C_5H_9	E_{12} 113°	n_D^{27} 1.4406	d_4^{27} 1.0034	33.98	33.68	0.30
iso C_7H_7	E_{13} 111°	n_D^{17} 1.4473	d_4^{17} 0.9862	38.60	38.49	0.11
iso C_8H_9	E_{11} 111°	n_D^{20} 1.4457	d_4^{20} 0.9654	43.22	43.07	0.15
C_9H_{11}	E_{14} 128°	n_D^{24} 1.4554	d_4^{24} 0.9561	45.12	42.99	0.23
iso $C_{10}H_{11}$	E_{10} 130°	n_D^{26} 1.4432	d_4^{26} 0.9303	47.33	47.61	0.22
$C_{11}H_{13}$	E_{11} 111-113°	n_D^{28} 1.4459	d_4^{28} 0.9412	48.45	47.22	0.23
$C_{12}H_{15}$	$E_{10.5-1}$ 123°	n_D^{22} 1.5510	d_4^{22} 1.1105	46.85	48.70	0.15

BIBLIOGRAPHIE DES LACTONES.

- 2 - V. GRIGNARD (CR 135 - 1902 - p. 629)
R.L. FRANCK, Rose ARMSTRONG, J. KWIATEK & W.M.A. PRICE
(J. Am. Chem. Soc. 70 - 1948 - p. 1379-81)
- 6 - E.E. BLAISE (CR. 130 - 1900 - p. 1033)
- 7 - R.P. LINSTED & MANN (Chem. Soc. Lond. 1930 - 20 - p. 64)
- 8 - L. RUZICKA & H. STAUDINGER (Helv. Chim. Act. 1924 - p. 245)
Pl. A. PLATTNER & A.P. PFAU (Ger.N° 639.455 Décembre
5. 1936 (Cl 120-125) L. GIVAUDAN & Cie
R. HENDSDINGEN (Ger. P. 6 - p. 1934 - 46 - 1.42)
U.S. 2 387.587 Octobre 23 - 1945)
- L. RUZICKA & M. PFEIFFER (Hel. Chim. Act. 16 - 1208-14 - 1933)
- 9 - R.L. FRANCK, P.G. ARVAN, J.W. RICHTER & C. VANNEMANN
(J. Am. Chem. Soc. 66 - p. 4 - 1944)

TROISIEME PARTIE
VITESSE DE SAPONIFICATION DES LACTONES

A - VITESSE DE SAPONIFICATION DES γ -ALCOYLOXY- γ -LACTONES.-

Nous nous sommes proposés d'étudier la vitesse de saponification des γ -alcoylolactones γ -substituées, afin de mettre en évidence l'influence du radical R placé dans la chaîne latérale éther-oxyde, sur la stabilité du cycle lactonique.

La constante de vitesse K des réactions de second ordre s'exprime par :

$$K = \frac{1}{t} \cdot \frac{x^2}{A(A-x)}$$

lorsque les deux réactifs sont de concentration équivalente.

Dans cette formule : t le temps exprimé en minutes

x la quantité de sel de l'hydroxy-acide formé au temps t

A la concentration initiale (titrage initial)

(A-x) la quantité de potasse inemployée au temps t

PARTIE EXPERIMENTALE

La très faible solubilité dans l'eau des termes supérieurs de notre série de pentanolides nous a incité à faire la saponification dans l'alcool à 95° afin d'avoir des résultats comparables.

Une quantité exactement pesée de lactone est dissoute dans l'alcool, dans un ballon jaugé de 100 cc. Une quantité de potasse alcoolique, préalablement dosée, et équivalente au poids moléculaire, est alors rapidement additionnée et la solution complétée jusqu'au trait de jauge. Après une agitation rapide, le contenu de la fiole est versé dans un Erlenmeyer placé dans un thermostat. Le premier titrage est immédiatement effectué. Chaque prise d'essai est de 10 cc. et est introduite dans 50 cc. d'eau distillée glacée, auxquels sont ajoutées deux ou trois gouttes de phénol phtaléine. L'excès de potasse est ensuite rapidement titré par SO_4H_2 N/100.

10 cc. sont ainsi prélevés et titrés toutes les quinze minutes.

Les résultats des différents dosages sont consignés dans les tableaux suivants où :

V = Volume total de la solution
v = Nombre de cc. pipettés et titrés
T = Température de la réaction



V = 100 cc.
V = 10 cc.
T = 11°

1° essai

0.1817 g. de lactone

0.1913 g. de lactone

2° essai

17.17 cc. de potasse alcoolique à 4.14 g. par litre 13.07 cc. de potasse alcoolique à 4.14 g. par litre

Temps	A - x	K	K x 10 ⁻⁴	Temps	A - x	K	K x 10 ⁻⁴
0'	11.41	4.9	16.37	0'	14.01	4.96	15.9
15'	6.91	4.2	15.5	15'	7.35	4.87	15.82
33'	7.41	5.13	15.91	30'	7.74	5.07	15.58
41'	6.25	5.10	15.59	45'	6.34	5.01	15.4
51'	5.51	5.59	15.98	60'	5.7	4.98	15.53
71'	4.82	7.25	16.4	75'	4.75	7.50	15.98
92'	4.13			90'	4.41		
		Moyenne	15.89		Moyenne		15.93

Moyenne des deux essais : $K \times 10^{-4} = 15.94$



V = 100 cc.
v = 10 cc.
T = 10°5

1° essai

0.2534 g. de lactone
22.8 cc. de potasse alcoolique à 4.115 g. par litre

2° essai

0.2168 g. de lactone
19.06 cc. de potasse alcoolique à 4.115 g. par litre

Temps	A - x	x	K x 10 ⁻⁴	Temps	A - x	x	K x 10 ⁻⁴
0'	15.2	3.5	13.12	0'	12.95	2.63	13.12
15'	11.7	5.7	12.74	15'	10.32	4.35	13.02
31'	9.5	7.1	12.32	30'	8.6	5.45	12.48
45'	6.7	8.22	12.96	45'	7.5	6.2	11.82
60'	6.98	8.99	12.52	60'	6.75	7.25	13.09
75'	6.3	9.5	12.18	75'	5.7	7.65	12.01
90'	5.7			90'	5.3		
Moyenne			12.72	Moyenne			12.65

Moyenne des deux essais : $K \times 10^{-4} = 12.68$



$V = 100 \text{ cc.}$
 $v = 10 \text{ cc.}$
 $T = 10^{\circ}5$

1^o essai

0.2188 g. de lactone

17.67 cc. de potasse alcoolique à 4.032 g. par litre 16.91 cc. de potasse alcoolique à 4.032 g. par litre

2^o essai

0.2093 g. de lactone

Temps	A - x	x	K x 10 ⁻⁴	Temps	A - x	x	K x 10 ⁻⁴
0'	11.95	2.05	11.55	0'	11.4	2	12.44
15'	9.9	3.55	11.79	15'	9.4	3.4	12.5
30'	8.40	4.65	11.84	30'	8	4.3	11.81
45'	7.3	5.7	12.7	45'	7.1	5.15	12.05
60'	6.25	6.1	11.61	60'	6.25	5.7	11.69
75'	5.85	6.45	10.9	75'	5.7	6.15	11.42
90'	5.5			90'	5.25		
Moyenne 11.73				Moyenne 11.98			

Moyenne des deux essais K x 10⁻⁴ = 11.85



V = 100 cc.
v = 10 cc.
T = 10°5

1° essai

2° essai

C.1909 g. de lactone
14.26 cc. de potasse alcoolique à 4.032 g. par litre

0.1712 g. de lactone
12.79 cc. de potasse alcoolique à 4.032 g. par litre

Temps	A - x	x	K x 10 ⁻⁴	Temps	A - x	x	K x 10 ⁻⁴
0'	8.9	1.25	11.12	0'	8.6	1.05	10.8
15'	7.75	2.03	11.06	15'	7.55	1.95	11.32
30'	6.67	2.8	11.46	30'	6.65	2.65	11.5
45'	5.4	3.4	11.5	45'	5.95	3.1	10.92
60'	4.2	3.75	10.95	60'	5.5	3.5	10.64
75'	3.15	4.25	11.4	75'	5.1	3.95	10.97
90'	4.65			90'	4.65		
Moyenne			11.25	Moyenne			11.01

Moyenne des deux essais : K x 10⁻⁴ = 11.14



V = 100 cc.
v = 10 cc.
T = 10°

12. Essai

0.1933 g. de l'essai.
15.5 cc. de potasse alcoolique à 2.5 cc. par litre. 15.6 cc. de potasse alcoolique à 2.5 cc. par litre.

Temps	K - x	v	K x 10 ⁻⁴	Temps	K - x	v	K x 10 ⁻⁴
0'	8.55	1.20	12.7	0'	8.75		
15'	7.35	2	11.91	15'	7.54	1.21	12.2
30'	6.55			30'	6.65	2.1	12.03
45'	5.8	2.75	12.3	45'	5.95	2.8	11.95
60'	5.35	3.2	11.7	60'	5.45	3.3	11.54
75'	4.95	3.6	11.4	75'	5.05	3.7	11.18
90'	4.63	3.92	11	90'	4.65	4.19	11.5
Moyenne			11.33	Moyenne			11.7

Moyenne des deux essais : $K \times 10^{-4} = 11.75$

11 - PHENOXY VALEROLACTONE



V = 100 cc.

v = 10 cc.

T = 11°

1° essai

2° essai

0.1512 g. de lactone

0.1418 g. de lactone

10.5 cc. de potasse alcoolique à 4.2 g. par litre

10.06 cc. de potasse alcoolique à 4.2 g. par litre

Temps	A - x	K x 10 ⁻⁴	Temps	A - x	x	K x 10 ⁻⁴
0'	6.86	0.91	0'	6.6	0.9	15.95
15'	5.95	1.76	15'	5.7	1.6	16.2
30'	5.1	2.36	30'	5	2.2	16.7
45'	4.5	2.8	45'	4.4	2.65	16.95
60'	4.06	3.16	60'	3.95	3	16.83
75'	3.7	3.46	75'	3.6	3.5	16.94
90'	3.4		90'	3.1		
Moyenne		16.30	Moyenne			16.6

Moyenne des deux essais : K x 10⁻⁴ = 16.45

13 - M. CRESOL OXY VALEROLACTONE



V = 100 cc.
v = 10 cc.
T = 11°

1° essai

0.173 g. de lactone
11.25 g. de potasse alcoolique à 4.2 g. par litre

2° essai

0.1492 g. de lactone
9.66 cc. de potasse alcoolique à 4.32 g. par litre

Temps	A - a	x	x x 10 ⁻⁴	Temps	A - x	x	K x 10 ⁻⁴
0'	5.8	1.4	14.70	0'	6.9	1.15	18.99
15'	5.4	1.4	13.92	15'	5.85	2	19.71
30'	5.3	1.4	13.3	30'	4.9	2.6	19.43
45'	4.75	1.4	12.7	45'	4.5	3.1	19.70
60'	4.0	1.4	12.25	60'	3.8	3.5	19.82
75'	3.7	1.4	12.22	75'	3.4	3.8	19.7
90'	3.25	1.4	12.22	90'	3.1		
Moyenne		12.24		Moyenne		19.56	

Moyenne des deux essais : K x 10⁻⁴ = 19.4

14 - P. CRESOL OXY VALEROLACTONE


$$\begin{aligned} V &= 100 \text{ cc.} \\ v &= 10 \text{ cc} \\ T &= 11^{\circ} \end{aligned}$$

To Essai

O. 1667 c. le Lictone

133

20 essai

Moyenne des deux essais : $K \times 10^{-4} = 15.68$

15 - GAIACOL OXY VALEROLACTONE



V = 100 cc.
v = 10 cc.
T = 11°

1° essai

2° essai

0.1431 g. de lactone 0.1431 g. de lactone
8.77 cc. de potasse alcoolique à 4.115 g. par litre 10.66 cc. de potasse alcoolique à 4.115 g. par litre

Temps	A - x	y	K x 10 ⁻⁴	Temps	A - x	x	K x 10 ⁻⁴
0'	5.45	1.15	32.71	0'	6.95	1.85	34.7
15'	4.3	1.25	34.07	15'	5.1	5.1	33.34
30'	3.5	1.35	33.27	30'	4.1	2.85	35.2
45'	3	1.45	34.7	45'	3.3	3.65	36.5
60'	2.55	1.9	36.14	60'	2.75	4.2	35.24
75'	2.2	3.25	35.17	75'	2.45	4.5	
90'	2	3.45					
		Moyenne	34.51			Moyenne	34.9

Moyenne des deux essais : $K \times 10^{-4} = 34.7$



V = 100 cc

v = 10 cc

T = 9°

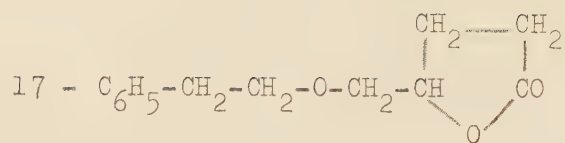
18. 10. 11

0.3453 g. de lactone

26.68 cc. de potasse alcoolique à 3.528 g. par litre

Temps	A - x	x	K x 10 ⁻⁴
0'	16.4		
15'	12.72	3.68	11.75
30'	10.6	5.8	11.12
45'	9	7.4	11.14
60'	7.9	8.5	10.9
75'	7	9.4	10.92
90'	6.1	10.3	11.4

Moyenne = 11.2



V = 100 cc.

v = 10 cc.

T = 9°

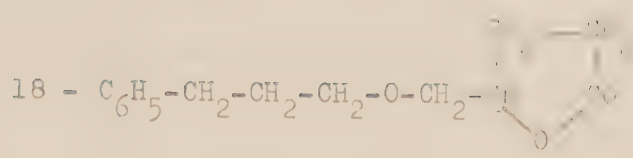
1° essai

0.2352 g. de lactone

16.97 cc. de potasse alcoolique à 3.528 g. par litre

Temps	A - x	x	K x 10 ⁻⁴
0'	11.05		
15'	9.35	1.70	10.97
30'	8.4	2.65	9.5
45'	7.45	3.6	9.72
60'	6.55	4.5	10.58
75'	6.05	5	9.97
90'	5.55	5.5	9.97

Moyenne = 10.09



V = 100 cc.
 $\lambda = 589 \text{ m}\mu$
 T = 9°

1° essai

0.2171 g. de lactone
 14.73 cc. de potasse alcoolique à 3.528 g. par litre

Temps	A - x	x	K x 10 ⁻⁴
0'	9.85		
15'	8.65	1.2	9.4
30'	7.45	2.4	10.9
45'	6.9	2.95	9.64
60'	6.15	3.7	10.13
75'	5.65	4.2	10.06
90'	5.2	4.65	10.08

Moyenne = 10.04

Conclusion.-

L'étude comparée des vitesses de saponification des pentanolides, déduite des résultats expérimentaux consignés dans les tableaux précédents, permet de constater l'influence exercée par le radical OR situé en α de la fonction lactonique ; la distance entre les deux fonctions, éther-oxyde et lactone, restant constante pour toute la série des lactones.

En série aromatique, la vitesse de saponification croît dans l'ordre suivant :

R = P. Crésol	K . 10 ⁻⁴	15.63
R = O. Crésol		15.77
R = Phénol		16.50
R = M. Crésol		17.28
R = Gaïacol		34.51

La vitesse de saponification de la gaïacoloxyvalérolactone était très nettement supérieure à celle des autres olides.

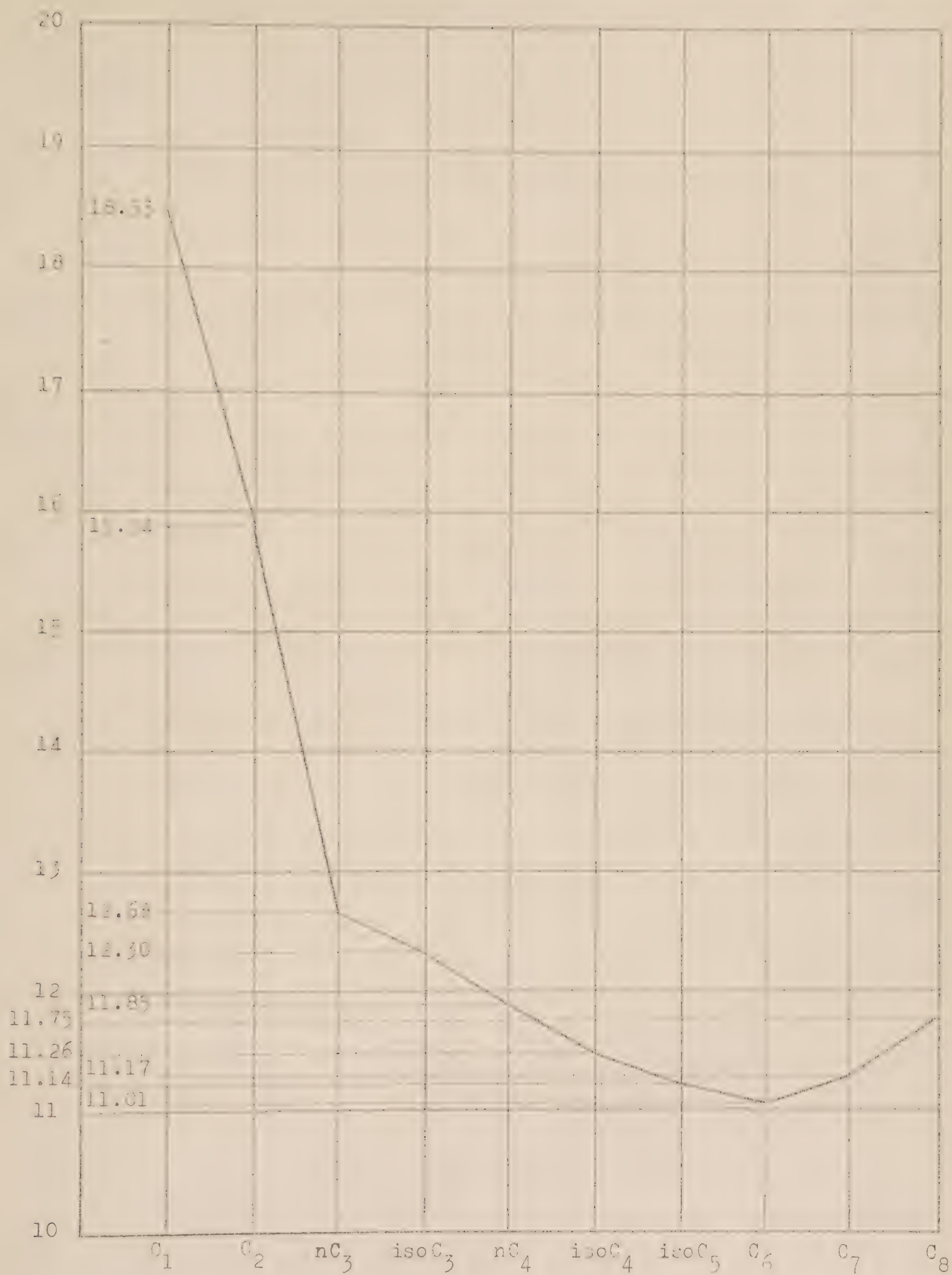
En série aliphatique (C₁ à C₈) la courbe représentative des constantes de vitesse de saponification en fonction du radical R présente un minimum pour R = C₆H₁₃. Mais alors que la différence entre deux termes homologues est relativement grande pour les trois premiers termes (2.39 entre C₁ et C₂ - 3.2 entre C₂ et C₃ - 0.79 entre C₃ et C₄) cette différence diminue lorsque R augmente pour devenir presque nulle au niveau des termes où



La comparaison des couples d'isomères normaux et ramifiés montre que le radical à chaîne droite présente une vitesse toujours supérieure à celle du radical à chaîne ramifiée, ce que la notion de l'empêchement stérique permettait de prévoir.

Dans la série aryl aliphatique, la vitesse de saponification varie peu avec la longueur du radical substituant

R	K . 10 ⁻⁴
C ₆ H ₅ -CH ₂	11.1
C ₆ H ₅ -CH ₂ -CH ₂	10.10
C ₆ H ₅ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	10.04



B - VITESSE DE SAPONIFICATION DES $\gamma\gamma$ DIALCOYL γ BUTYROLACTONES.-

Il nous a paru intéressant d'effectuer sur ces olides $\gamma\gamma$ disubstituées les mesures comparatives de vitesse de saponification, dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment.

Cette étude nous a permis de voir quelle pouvait être l'influence du radical R placé dans la chaîne latérale.

Les résultats de ces mesures sont consignés dans les tableaux suivants :



$V = 100 \text{ cc.}$
 $v = 10 \text{ cc.}$
 $T = 21^\circ$

1° essai

0.3595 g. de lactone
 36.23 cc. de potasse alcoolique à 4.34 g. par litre

2° essai

0.2988 g. de lactone
 30.12 cc. de potasse alcoolique à 4.34 g. par litre

Temps	A - B	V	$K \times 10^{-4}$	Temps	A - B	V	$K \times 10^{-4}$
0'	25.2	4	3.3	15'	24	4.2	3.57
15'	25.5	7.5	3.53	24'	24.2	4.2	3.47
30'	25	11	3.55	33'	13.7	4.2	3.43
45'	25.7	12	3.54	42'	14.1	4.2	3.47
60'	15.5	13.2	3.66	51'	13.55	4.2	3.47
75'	15.6	15.4	3.72	60'	14.1	4.2	3.47
90'	15			69'	13.55	4.2	3.47
Moyenne			3.56	Moyenne			3.65

Moyenne des deux essais : $K \times 10^{-4} = 3.6$



V = 100 cc.
v = 10 cc.
T = 19°

1^{er} essai

2^o essai

0.2517 g. de lactone

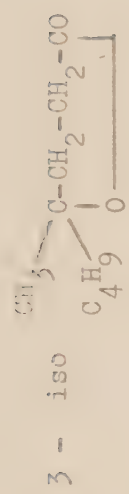
0.2662 g. de lactone

23.3 cc. de potasse alcoolique à 4.34 g. par litre

24.7 cc. de potasse alcoolique à 4.34 g. par litre

Temps	A - x	x	a. x 10 ⁻⁴	Temps	A - x	x	K x 10 ⁻⁴
0'	17.4	0.9	2.08	0'	13.3	1.05	2.09
15'	15.5	1.75	2.14	15'	17.75	2.05	2.15
30'	15.55	2.35	1.99	30'	16.85	2.6	1.9
45'	15.05	2.95	1.96	45'	16.20	3.30	1.9
60'	14.45	3.55	1.96	60'	15.50	3.95	1.89
75'	13.85	4	1.90	75'	14.95	4.60	1.92
90'	13.40			90'	14.20		
				Moyenne			
				1.98			

Moyenne des deux essais : K x 10⁻⁴ = 1.99



$t = 10^{\circ} \text{C.}$
 $v = 10 \text{ cc.}$
 $\tau = 19^{\circ}$

1^o essai

2^o essai

0.2255 g. de lactone
19 cc. de tetrahydrofur 4.2 g. de lactone

0.55 g. de lactone
50 cc. de tetrahydrofur 4.2 g. de lactone

Temps	A - x	x	K x 10 ⁻⁴	Temps	A - x	x	K x 10 ⁻⁴
0'	14.7	0.6	1.93	0'	15.9	0.7	1.93
15'	14.1	1.1	1.9	15'	15.2	1.2	1.71
30'	13.65	1.55	1.8	30'	14.7	1.75	1.73
45'	13.15	2.2	1.93	45'	14.15	1.3	1.78
60'	12.5	2.65	1.99	60'	13.65	1.1	1.76
75'	12.05	3.1	2	75'	13.15	1.1	1.76
90'	11.5			90'	12.7		1.72
Moyenne			1.93	Moyenne			1.79

Moyenne des deux essais : $K \times 10^{-4} = 1.85$



V = 100 cc.
v = 10 cc.
T = 20°

1° essai

2° essai

0.2142 g. de lactone 0.2427 g. de lactone
16.05 cc. de potasse alcoolique à 4.34 g. par litre 20.46 cc. de potasse alcoolique à 4.34 g. par litre

Temps	A - x	x	$\lambda \times 10^{-4}$	Temps	A - x	x	$K \times 10^{-4}$
0'	14.35	0.85	2.92	0'	16.15	1	2.72
15'	13.5	1.6	2.91	15'	15.15	1.95	2.83
30'	12.75	2.2	2.8	30'	14.2	2.9	3
45'	12.15	2.9	2.94	45'	13.25	3.55	2.9
60'	11.45	3.25	2.72	60'	12.6	4.15	2.85
75'	11.1	3.85	2.84	75'	12	4.70	2.82
90'	10.5			90'	11.45		
Moyenne			2.85	Moyenne			2.85

Moyenne des deux essais : $K \times 10^{-4} = 2.85$

 $V = 100 \text{ cc.}$

—

To ensi

20 essai

O.294 . 30.11.16

[illegible]

Moyenne des deux essais : $K \times 10^{-4} = 2.89$



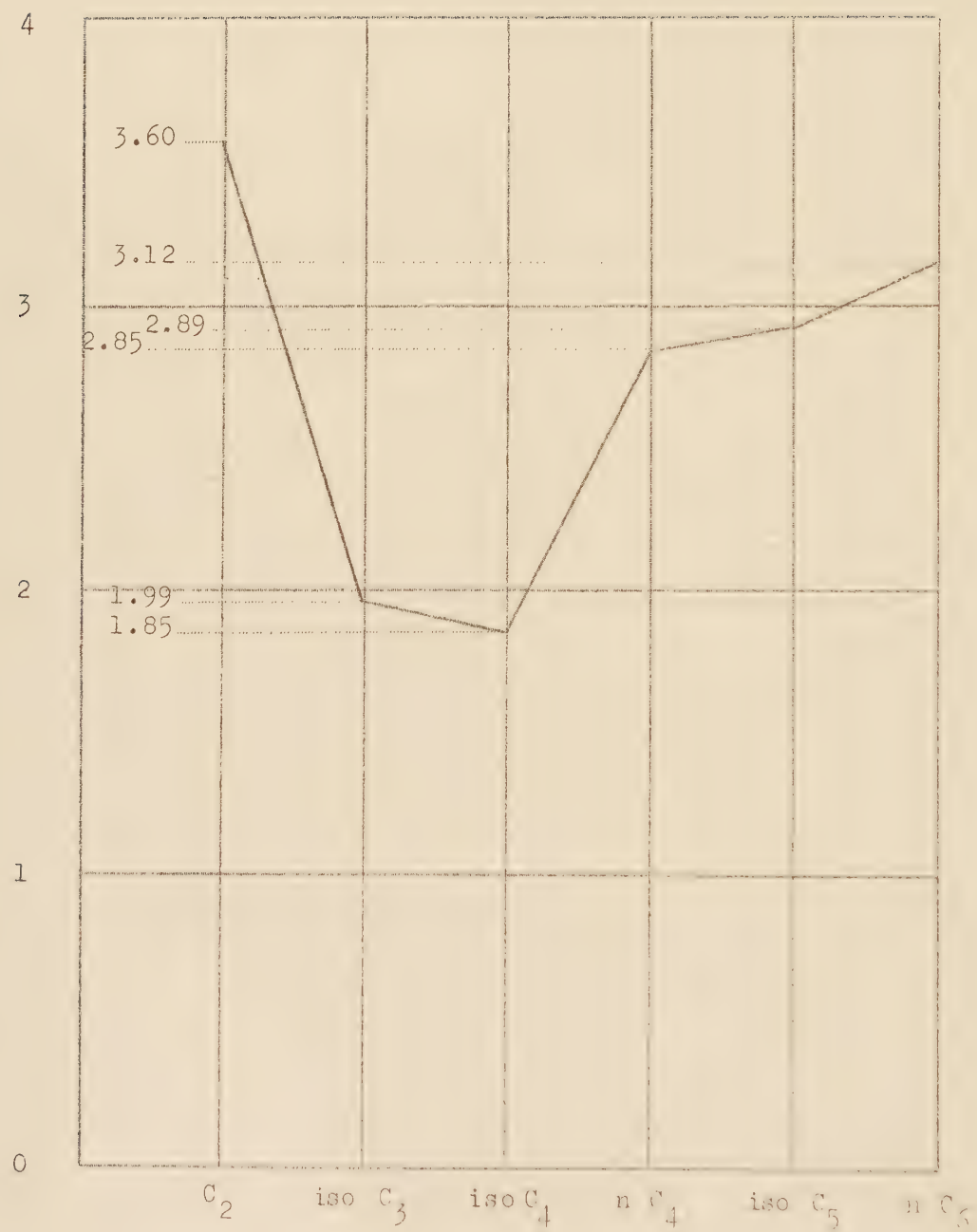
V = 100 cc.
v = 10 cc.
T = 20°

1^{er} essai 2^o essai

0.2667 g. de lactone 0.2660 g. de lactone
19.07 cc. de potasse alcoolique à 4.34 g. par litre 19.03 cc. de potasse alcoolique à 4.34 g. par litre

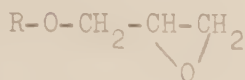
Temps	A - x	x	$\lambda \times 10^{-4}$	Temps	A - x	x	$K \times 10^{-4}$
0'	15.15	0.00	2.94	0'	15.15	1	3.11
15'	14.2	1.3	3.10	15'	15.15	1.95	3.25
30'	13.25	2.7	3.18	30'	13.20	2.80	3.33
45'	12.45	3.45	3.24	45'	12.35	3.40	3.18
60'	11.70	4.05	3.23	60'	11.75	4	3.09
75'	11.10	4.5	3.12	75'	11.15	4.65	3.25
90'	10.55			90'	10.50		
Moyenne		3.05		Moyenne			3.2

Moyenne des deux essais : $\lambda \times 10^{-4} = 3.12$

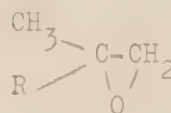


CONCLUSION

La condensation du malonate d'éthyle sodé avec des époxydes primaires-secondaires du type (I)

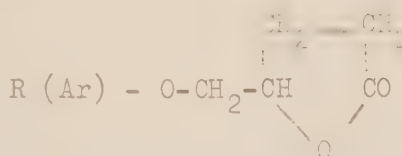


(I)



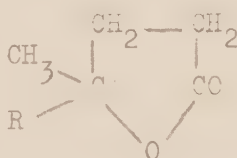
(II)

nous a conduit à une nouvelle classe de lactones-esters puis à des γ valérolactones δ alcoylées :



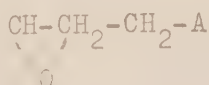
qui n'avaient pas encore été décrites.

Cette même condensation, appliquée à des époxydes primaires-tertiaires (II), constitue un mode nouveau de préparation des butyrolactones γ γ di-substituées :



La structure de ces olides a été établie sans équivoque possible, et il a été démontré que dans tous les cas étudiés la rupture du pont époxydique se fait entre l'atome d'oxygène et le carbone primaire.

Ce résultat apporte une généralisation au mode de scission bien connu des époxydes :



où A désigne un halogène ou un radical hydrocarboné et souligne l'influence secondaire de la nature du substituant sur le sens de l'ouverture des oxydes d'éthylène par l'ester malonique sodé.

Outre leurs constantes physiques, nous avons déterminé les vitesses de saponification des deux séries de lactones par la potasse alcoolique. Cette étude comparative nous a permis de constater que la constante de vitesse K de la réaction est nettement plus faible pour les lactones disubstituées que pour les lactones monosubstituées, différence due à la classe respectivement tertiaire et secondaire de la fonction alcool engagée dans l'olide.

Dans la série des valérolactones monosubstituées, nous constatons que :

Lorsque R est un radical aliphatique, la courbe de vitesse de saponification présente un minimum au niveau du terme où $R = C_6H_{13}$.

Mais l'inclinaison de la branche montante de la courbe a une pente beaucoup plus faible que celle de la branche descendante.

Lorsque R est un radical aromatique, la vitesse de saponification croît dans l'ordre suivant :

R	Para Crésol
R	Ortho Crésol
R	Phénol
R	Méta Crésol
R	Gaïacol

Lorsque le radical R est aryl aliphatique, $C_6H_5-(CH_2)_n$, la saponification varie très peu avec la valeur de n .

De même dans le cas des butyrolactones disubstituées, nous observons également un minimum de la courbe de la constante K , représentative des vitesses de saponification cette fois au niveau du terme où $R = C_4H_9$.

Dans tous les cas, la vitesse de saponification du terme normal à chaîne droite est celui des dérivés isomères qui a la vitesse de saponification la plus grande.

La préparation des lactones décrites nous a conduit à préciser et à améliorer l'élaboration des diverses matières intermédiaires.

Nous avons tout d'abord montré que l'acide phosphorique pouvait être employé comme catalyseur dans la préparation des chlorhydrines, $R-O-CH_2-CHOH-CH_2-Cl$, et mis au point un procédé commode de fabrication de ces halohydrines.

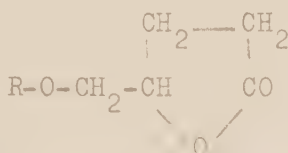
Nous avons ensuite étudié l'action du sodium et celle des alcalis secs et en solution aqueuse à 40 % sur ces chlorhydrines et défini les conditions optima pour l'obtention des oxydes d'éthylène correspondants.

Du point de vue odorant, qui était l'un de nos objectifs, la synthèse de ces deux classes d'olides nous a permis de faire les quelques remarques suivantes :

Nous avons tout d'abord constaté, par comparaison avec les lactones mono substituées, à chaîne latérale alcoylée (loc. cit.), que la fonction éther-oxyde, placée en α de la chaîne latérale atténue de façon importante l'odeur des olides.

Ces odeurs sont agréables et complexes, mais pas assez puissantes pour constituer un départ de parfum, elles conviendraient plutôt à un emploi de fixateur, grâce à leur ténacité.

Pour les termes de la série aliphatique, la note générale est fruitée, fraîche, sans caractère spécial. Elle s'amplifie sensiblement lorsque le poids moléculaire augmente. Les termes où R est aryl aliphatique sont plus fortement odorants. Les dérivés phénoliques qui sont cristallisés sont pratiquement inodores.



Odour	R
Fraîche, fruitée	$\text{CH}_3 - \text{C}_2\text{H}_5 - \text{iso } \text{C}_3\text{H}_7$
Fruitée légèrement ambrée	$n \text{ C}_3\text{H}_7 - \text{iso } \text{C}_4\text{H}_9 - n \text{ C}_4\text{H}_9$
Note grasse légèrement fruitée	$\text{iso } \text{C}_5\text{H}_{11} - \text{C}_6\text{H}_{13} - \text{C}_7\text{H}_{15}$
Grasse coco	C_8H_{17}

Les lactones disubstituées ont également une nuance générale fruitée, mais plus intense et les différents radicaux apportent chacun leur note propre qui rend l'ensemble très complexe. L'odeur du radical phénylé, en particulier, masque presque totalement l'odeur fruitée.

R	Odeur
C_2H_5	Menthée, légèrement ambrée
iso C_3H_7	Verte, Marjolaine
iso C_4H_9	Mousse
n C_4H_9	Verte fruitée
iso C_5H_{11}	Fruitée pomme de rainette
n C_6H_{13}	Fruitée banane
C_6H_5	Cire - Miel

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

**La photosynthèse asymétrique en lumière
circulairement polarisée**

Vu et approuvé

Paris, le 8 décembre 1952

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

A. CHATELET.

Vu

et Permis d'imprimer :

**Le Recteur de l'Académie
de Paris**

Jean SARRAILH.

